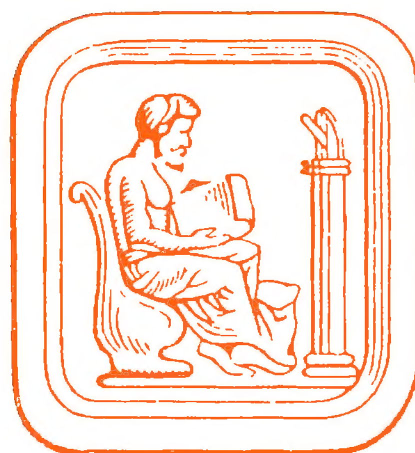
VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

КЛАССИКИ НАУКИ

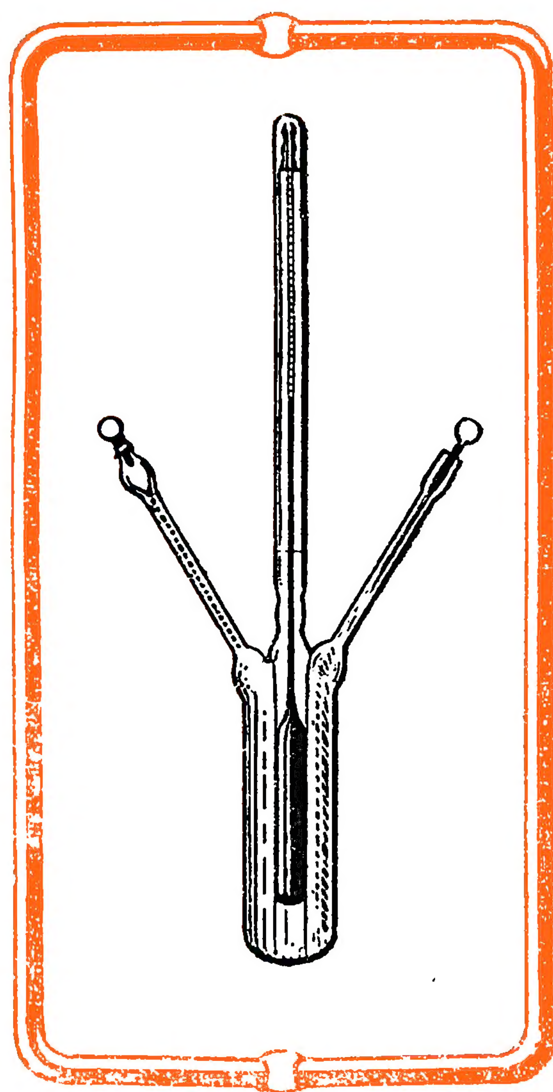


Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ



РАСТВОРЫ

РЕДАКЦИЯ И СТАТЬЯ
ПРОФЕССОРА К. П. МИЩЕНКО,
ПРИМЕЧАНИЯ А. А. РАВДЕЛЯ

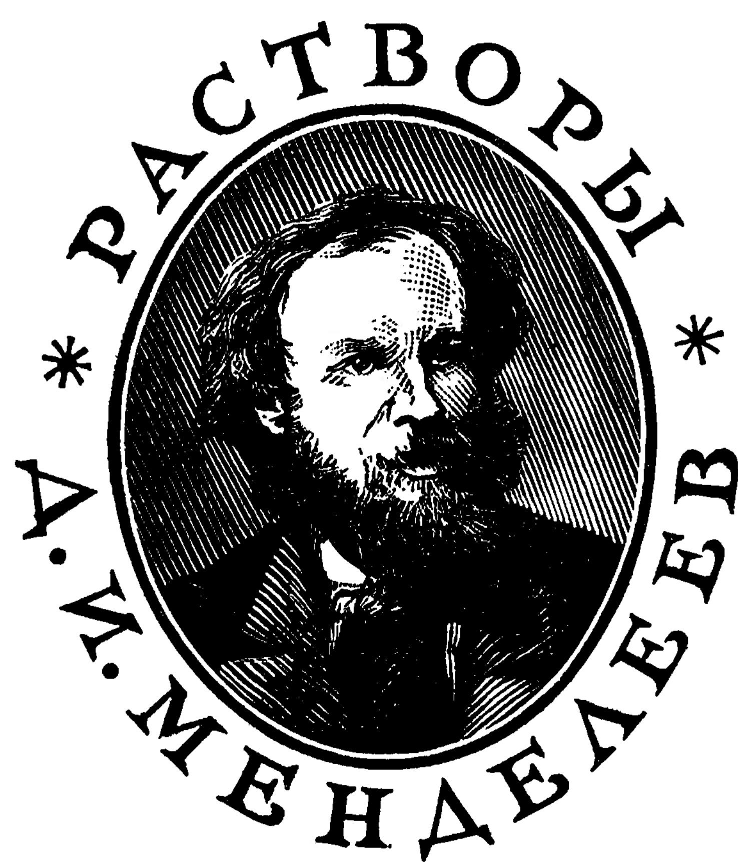


ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
1959

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

основана академиком *С. И. Вавиловым*

Редакционная коллегия: академик *И. Г. Петровский* (председатель), академик *Н. Н. Андреев*, академик *К. М. Быков*, академик *Б. А. Казанский*, академик *О. Ю. Шмидт*, академик *Д. И. Щербаков*, академик *П. Ф. Юдин*, член-корреспондент АН СССР *Б. Н. Делоне*, член-корреспондент АН СССР *Х. С. Коштоянц*, член-корреспондент АН СССР *А. М. Самарин*, профессор *Д. М. Лебедев*, профессор *Н. А Фигуровский*, кандидат философских наук *И. В. Кузнецов* (заместитель председателя)


РАСТВОРЫ
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

О СОЕДИНЕНИИ СПИРТА С ВОДОЮ



Неопределенные химические соединения изучены весьма мало сравнительно с тем важным значением, какое они имеют в ряду сложных тел. Сходство первых с определенными химическими соединениями несомненно из перемены в свойствах, происходящих при образовании тех и других, даже в парообразном состоянии. Многие точные законы уже известны относительно так называемых определенных соединений, и есть поводы думать, что основной закон паев, проявляющийся не только в момент образования новых определенных соединений, но имеющий свое значение и для состояния химического равновесия, что этот закон принимает участие и в образовании даже таких характерных неопределенных соединений, как растворы. Одним из главных поводов к тому служит давно высказанное мнение, что при образовании растворов наибольшее изменение в свойствах происходит при пайном отношении между количествами веществ, составляющих раствор. Исследования преимущественно относились к изменению объемов, происходящему при образовании растворов. Юр, Рудберг и Копп особенно содействовали утверждению этого мнения в науке. Если б это мнение о совпадении наибольшего сжатия с пайным отношением было доказано, то это совпадение могло бы послужить основанием для изучения законов образования неопределенных химических соединений. Между тем справедливость этого мнения нельзя считать строго доказанною, потому что ни одно из исследований этого рода не выдерживает критики или по неполноте данных, или по отсутствию указания на методы наблюдения, или по малой степени точности наблюдений. Есть даже такие

исследования, как Бинó над раствором воды и серной кислоты, которые прямо отвергают справедливость мнения о совпадении наибольшего сжатия с пайным отношением. Первая цель предлагаемой работы есть собрание фактов, которые могли бы служить для положительного или отрицательного ответа на рассматриваемый вопрос. Для этой цели выбран был на первый раз раствор воды и спирта.

В первой главе рассмотрены и оценены результаты предшествующих исследований об этом предмете.

Во второй главе описаны методы, употребленные для определения уд. весов разных растворов, потому что определение величины сжатия производится посредством определения уд. весов.

В третьей главе изложено описание приемов получения и результатов исследования над уд. весом безводного спирта.

В четвертой главе приведены результаты исследования над растворами воды и спирта приблизительно такого состава, которому соответствует наибольшее сжатие.

Этим собственно и кончается запас тех сведений, которые были необходимы, для решения вопроса о наибольшем сжатии, происходящем при растворении спирта и воды друг в друге. Достижение результатов двух последних глав стоило мне долгого труда; но я решился продолжить исследования и для растворов, содержащих мало воды, потому что сведения о всех таких растворах казались мне мало надежными, работа же с ними не представляла никаких новых затруднений. Пятая глава содержит результаты исследований, предпринятых с этою целью.

Исследование над растворами около наибольшего сжатия я производил при температурах от —15 до +50°; но когда стал приводить в порядок и сличать результаты, то заметил, что для температур ниже 0° и выше 30° результаты имеют значительную погрешность, какая не свойственна наблюдениям для температур от 0 до 30°. Эта значительная погрешность происходит, конечно, от непостоянства ванн при низких температурах, а при высо-

ких — от незначительности величины сжатия. Замеченные мною погрешности заставили оставить в стороне результаты от —15 до 0° и от 30 до 50°, хотя эти результаты и не противоречили выводу, сделанному для температур от —15 до 0°. При этом я руководствовался тем соображением, что только те результаты и могут говорить в пользу или противу отыскиваемого совпадения, которых погрешность доведена до столь малой величины, какая была только возможна при средствах наблюдения, бывших в моем распоряжении. Если позволят обстоятельства, я постараюсь достичь уменьшения погрешности для низких и высоких температур, если не для растворов воды и спирта, то для других, к исследованию которых уже многое приготовлено.

В предлагаемом теперь исследовании я стараюсь избежать всяких теоретических соображений о природе растворов, по недостатку возможно точных данных, предел погрешности которых был бы известен. Считаю, впрочем, не лишним заметить, что рассмотрение совокупности ныне известных фактов, относящихся к неопределенным химическим соединениям, приводит меня к убеждению о том, что определенные химические соединения составляют только частный случай неопределенных химических соединений, что более полное изучение последних отразится в теоретических воззрениях на всю совокупность химических сведений. Собрание материалов, нужных для решения вопроса о неопределенных соединениях, составляет задачу моих работ, которых первый пример и предлагаю в этом сочинении.

Оставляя пока в стороне теоретическую часть, я обратил в настоящее время главное внимание на усовершенствование способов исследования и на оценку данных опыта. Это составляет одну из целей, которые имелись в виду при составлении отчета о моем труде. Если мои замечания, сделанные в этом отношении, внушат кому-нибудь мысли о приемах более точных, чем те, которые употреблены мною, то мой труд изложения всех деталей произведенных опытов будет уже вполне вознагражден. Такое изложение, кроме того, необходимо было и потому, что

мои приемы во многих отношениях отличались от приемов моих предшественников. Привести все численные данные моих наблюдений, как я сперва предполагал, стало невозможным, после того как число наблюдений достигло той цифры, какой, признаться, я не ожидал, приступая к работе. Это изложение потребовало бы много лишних печатных листов, не давши ничего нового.

Глава первая

О СЖАТИИ, ПРОИСХОДЯЩЕМ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВ, И ОБ ОЦЕНКЕ ДАННЫХ ДЛЯ НЕГО

Прямые определения (по сличению объемов до и после смешения) величин сжатия, происходящего при смешении взаимно растворяющих жидкостей, не представляют точности как потому, что измерение объемов сопряжено со значительными погрешностями, сравнительно с определением веса, так особенно потому, что объемы значительно изменяются от малого изменения температур. Потому-то, с тех пор как на вопрос о сжатии обращено было внимание, сжатие определялось всегда почти косвенным путем, чрез вычисление, из наблюдаемых отношений между уд. весом и процентным содержанием составных частей.

Если назовем:

D — уд. вес одной из смешивающихся жидкостей при температуре $t°$,
d — уд. вес другой жидкости при $t°$,
S — уд. вес их смеси (при той же температуре), содержащей
P частей по весу первой жидкости и
p частей по весу второй жидкости,[1]

тогда величина сжатия определяется следующим образом: объем первой жидкости до смешения был $\frac{P}{D}$, второй $\frac{p}{d}$, т. е. объем до смешения $= \frac{P}{D} + \frac{p}{d}$.

[1] Предполагая, конечно, что P и p суть абсолютные веса, а не веса в воздухе, и замечая, что D, d и S суть уд. веса при $t°$, отнесенные к воде при наибольшей плотности или при одной какой-либо температуре.

Вес жидкости, происходящей после смешения, равен $P+p$, следовательно, объем ее после смешения

$$\frac{P+p}{S}.$$

Сжатие, происшедшее во время смешения, очевидно, равно

$$\frac{P}{D}+\frac{p}{d}-\frac{P+p}{S}.$$

Для удобства сравнения, величины сжатия относят или к 100 объемам происходящей жидкости, или к 100 объемам жидкости до смешения. Назовем сжатие первого рода C, а второго K; из выше определенного сжатия следует:

$$C:\left(\frac{P}{D}+\frac{p}{d}-\frac{P+p}{S}\right)=100:\frac{P+p}{S},$$

откуда

$$C=100\,\frac{PSd+pSD-dD\,(P+p)}{(P+p)\,dD}.$$

Точно так же

$$K:\left(\frac{P}{D}+\frac{p}{d}-\frac{P+p}{S}\right)=100:\left(\frac{P}{D}+\frac{p}{d}\right),$$

откуда

$$K=100\,\frac{PdS+pDS-dD\,(P+p)}{PdS+pDS}.$$

Обыкновенно весовое отношение составных частей выражается процентами (т. е. $P=100-p$) одной из составных частей, а потому выражения для C и K при этом будут следующие:

$$C=pS\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right)+S\,\frac{100}{D}-100; \qquad \text{(I)}$$

$$K=100\,\frac{100dS-pdS+pDS-100dD}{100dS-pdS+pDS}=$$

$$=100-\frac{10000}{pS\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right)+S\,\frac{100}{D}}=100-\frac{10000}{100+C}. \qquad \text{(II)}$$

Для нашей цели, т. е. для отыскания отношения, при котором происходит наибольшее сжатие, совершенно одинаково, рассматривать ли C или K, потому что в том и другом случае наибольшему сжатию соответствует одно и то же значение переменной (p), что видно и из формул (I) и (II). Действительно, принимая p за переменную и считая S как функцию p, получим:

$$C = pF(p)\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + \frac{100}{D}F(p) - 100;$$

$$C' = \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right)\left[F(p) + pF'(p)\right] + \frac{100}{D}F'(p).$$

Полагая $C' = 0$, получим значение p, при котором произойдет наибольшее сжатие первого рода. Для наибольшего сжатия второго рода значение производной будет следующее:

$$K' = \frac{10000\,C'}{(100 + C)^2}.$$

Полагая $K' = 0$, получим выражение для определения p, при котором произойдет наибольшее сжатие второго рода. Это уравнение будет

$$0 = \frac{10000\,C'}{(100 + C)^2}, \text{ или } C' = 0.$$

Следовательно, одно и то же значение переменной p удовлетворяет наибольшему значению сжатия, как C, отнесенного к 100 объемам происходящей смеси, так и K, отнесенного к 100 объемам взятых веществ.[1] Вследствие этого во всем дальнейшем изложении мы будем подразумевать под словом «сжатие» одно только его значение, а именно: принимаем первое, т. е. сжатием мы называем то число объемов, которым сумма объемов взятых веществ превышает 100 объемов, происходящих после

[1] Если дело идет о других определенных точках в величинах сжатий или о самой величине сжатия, то необходимо брать уже одно определенное значение сжатия. Так, например, не при одних и тех же p происходит перегиб в кривой, выражающей сжатие.

взаимного растворения веществ. Например, сжатие при 50 % веса спирта при 15° Ц = 3.76; это означает, что для получения 50 %-го спирта в количестве 100 объемов должно взять одинаковые по весу количества безводного спирта и воды, а именно такие, чтобы сумма взятых объемов была = 103.76 объема.

Итак, сжатия можно вычислить, если даны отношения между изменением процентного содержания которой-либо составной части и изменением уд. веса смеси и если, кроме того, будут известны уд. веса смешивающихся жидкостей.

Для получения какого-либо определенного вывода необходимо знать наибольшую погрешность, входящую в величину сжатия, определяемую из уравнения (I). Так, например, определяя точку, при которой происходит наибольшее сжатие, и желая исследовать совпадение ее с пайным отношением в количествах составных веществ, мы должны найти, по способу наименьших квадратов, функцию, выражающую вероятнейшую зависимость сжатия от изменения p состава, а потом должны определить тот процентный состав, при котором *вероятнее* всего происходит наибольшее сжатие. Зная же наибольшую погрешность в определении величин сжатия, мы определим пределы, между которыми *непременно* находится то отношение, при коем происходит наибольшее сжатие. Чтобы определить наибольшую погрешность, могущую заключаться в сжатии, нужно знать наибольшие погрешности, могущие заключаться в величинах p, S, d и D, т. е. наибольшую погрешность в определении процентного состава и удельных весов.

Назовем $a(C)$, $a(p)$, $a(S)$, $a(d)$ и $a(D)$ наибольшие погрешности, могущие заключаться в соответствующих величинах; требуется определить $a(C)$ посредством остальных величин в каждом данном случае.

Из уравнения (I) ясно, что

$$C + a(C) = (S + a(S))\,(p + a(p))\left[\frac{1}{d - a(d)} - \frac{1}{D + a(D)}\right] + \\ + (S + a(S))\frac{100}{D + a(D)} - 100\,. \qquad \text{(III)}$$

Так как погрешности $a(d)$ и $a(D)$ гораздо менее d и D, то, разлагая в строку и пренебрегая вторыми порядками, получим, что

$$\frac{1}{d-a(d)}-\frac{1}{D+a(D)}=\frac{1}{d}-\frac{1}{D}+\frac{a(d)}{d^2}+\frac{a(D)}{D^2}, \qquad \text{(IV)}$$

а также

$$\frac{100}{D+a(D)}=\frac{100}{D}-\frac{100a(D)}{D^2}. \qquad \text{(V)}$$

Подставляя (I), (IV) и (V) в (III), получим:

$$pS\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right)+S\frac{100}{D}-100+a(C)=$$

$$=(S+a(S))\,(p+a(p))\left[\frac{1}{d}-\frac{1}{D}+\frac{a(d)}{d^2}+\frac{a(D)}{D^2}\right]+$$

$$+(S+a(S))\left[\frac{100}{D}-\frac{100\,a(D)}{D^2}\right]-100.$$

Раскрывая скобки, пренебрегая членами, заключающими вторые порядки погрешностей, и делая сокращения, получим:

$$a(C)=a(S)\left[p\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right)+\frac{100}{D}\right]+a(d)\,\frac{S}{d^2}\,p+$$

$$+a(D)\frac{S}{D^2}(p-100)+a(p)S\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right). \qquad \text{(VI)}$$

Если одна из составных частей есть вода и p выражает процент вещества, смешанного с водою, то D можно принять равным единице и погрешность в D, т. е. $a(D)$, можно положить 0,[1] тогда

$$a(C)=a(S)\left[p\left(\frac{1}{d}-1\right)+100\right]+a(d)\frac{Sp}{d^2}+$$

$$+a(p)S\left(\frac{1}{d}-1\right), \qquad \text{(VII)}$$

[1] Это было бы вполне справедливо, если бы определялось сжатие при температуре наибольшей плотности воды или вообще при той температуре, при которой уд. вес воды принят за единицу.

что и дает возможность определить для каждого данного случая наибольшую погрешность сжатия, если известны погрешности в определении уд. весов и процентного содержания.

Для определения наибольшей погрешности в процентном составе можно руководствоваться отчасти следующим соображением. Процент вещества по весу определяется, по крайней мере, из трех взвешиваний: 1) пустого сосуда, 2) сосуда с одною из жидкостей и 3) сосуда с обеими жидкостями [1]. Если назовем чрез P, P_1 и P_2 эти три веса, то процент

$$p = \frac{P_1 - P}{P_2 - P} 100.$$

Если ошибка взвешивания $= a\ (p)$, то

$$p + a(p) = \frac{P_1 + a(p) - (P - a(p))}{P_2 - a(P) - (P - a(P))} 100,$$

откуда определяем

$$a(p) = a(P) \frac{200}{P_2 - P}. \qquad \text{(VIII)}$$

Необходимо заметить, что $a\ (p)$ будет больше этой величины, если вместо $a\ (P)$ поставим чувствительность весов, потому что испарение и притягивание влажности изменяют весьма значительно верность взвешивания.

Впрочем, весь последний член (VII) так незначителен, что, не сделавши большой ошибки, можно принять выражение (VIII) как верное. Во всяком случае при этом мы сузим, а не расширим предел погрешности в сжатии. Малость четвертого члена зависит от незначительности множителя при $a\ (p)$, который меньше единицы. В обыкновенных определениях, когда $P_2 - P$ (т. е. количество взвешиваемой смеси) изменяется от 60 до 150 г и когда весы ясно показывают миллиграммы, т. е. $a\ (P) = 0.001$, величина $a\ (p)$ будет не более 0.005; следовательно, последний член в (VII) будет еще менее этой величины.

Гораздо значительнее погрешность, зависящая от точности в определении уд. веса. Для определения погрешности этого рода заметим, что уд. вес

$$S = \frac{P}{V}$$

т. е. весу, деленному на объем. Вес жидкости определяется по крайней мере двумя взвешиваниями, $P = P_2 - P_1$; объем определяется по крайней мере двумя измерениями объема — один раз с водою, другой раз с жидкостию и по крайней мере двумя взвешиваниями — пустого сосуда и с водою $V = P_3 - P_1$. При определении удельного веса мы делаем еще погрешность вследствие неверности в определении температуры жидкости. На основании этого можно определить погрешность удельного веса.

Назовем:
$a(P)$ — погрешность взвешивания,
$a(V)$ — погрешность в отчитывании объемов,
$a(t)$ — погрешность в определении температур,
K — изменение уд. веса на 1° Ц.

$$S + a(S) = \frac{P_2 + a(P) - (P_1 - a(P))}{P_3 - a(P) - (P_1 - a(P)) - 2a(\mathrm{V})} + K\,a(t).$$

Разлагая в строку и сокращая, получим [2]:

$$a(S) = \frac{2}{\mathrm{V}}\,[Sa(\mathrm{V}) + a(P)] + K\,a(t). \qquad \text{(IX)}$$

При обыкновенных определениях, когда объем тела, погружаемого в жидкость, или объем сосуда около 20 куб. см, уд. вес около единицы, погрешность во взвешивании 0.001, погрешность в отчитывании объема 0.001, погрешность термометра 0.1, и когда K около 0.0009 (например, для спирта 0.00084), погрешность, могущую заключаться в уд. весе, должно принимать около 0.0003.

Вставляя в уравнение (VII) выражения (VIII) и (IX), получим, принимая даже, что и d и $S = 1$ (при всяком другом значении d и S получится больший результат) и что погрешности $a(S)$ и $a(d)$ также равны,

$$a(C) = (100 + p)\,a(S)$$

или

$$a(C) = \frac{200 + 2p}{\mathrm{V}}\,[a(\mathrm{V}) + a(p)] + (100 + p)\,Ka(t).$$

Из этого очевидно, что главное внимание при исследовании сжатия должно быть обращено на точность в определении уд. весов.

Вышеописанный способ определения наибольшей погрешности в сжатии дает при рассмотрении исследований, недостаточно полно описанных, величину, меньшую истинного maximum погрешности, потому что этот способ предполагает только неизбежные ошибки, определяемые свойством самых способов исследования. В практике же часто входят и другие ошибки, а потому, не принимая их во внимание, мы имеем выражение, дающее для погрешностей более узкий предел, чем в действительности.

Если с этими предварительными сведениями и определениями мы приступим к определению процентного состава, соответствующего наибольшему сжатию, то придем к заключению о том, что имеющийся до сих пор запас сведений недостаточен для точного решения вопроса о том, совпадает ли максимум сжатия с пайным отношением.

По весьма понятным причинам я не останавливаюсь над растворами твердых тел в жидкостях, а прямо перехожу к случаю, более доступному для полных и точных исследований, а именно к случаю взаимного растворения жидкостей друг в друге.

Из разных смешений жидкостей наиболее исследованы смеси воды с серною кислотою и со спиртом. Рассмотрим же вкратце первые из них и более подробно исследования, относящиеся до спирта.

Исследования Юра,[1] Паркса,[2] Делезенна,[3] Бино́[4] и Кремерса[5] должно считать лучшими из числа многих исследований над уд. весом водяных растворов серной кислоты. Между остальными исследованиями наиболее известны опыты Вокелена, Дарсе, Дальтона и Рихтера. Большинство этих исследований было произведено

---

[1] Ure. Извлечение из его исследований, помещавшихся в «Annals of Philosophy» и в «Journal of science», находится в «Dictionary of Chemistry» (1821) и в «Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik» (*35*, 440, 1822).

[2] Parkes. Chemical Essays, *1*, 504.

[3] Delezenne. Его исследования помещены в Rec. des tr. de la Soc. des sci., de l'agricult. et des arts de Lille, 1823, 1824, стр. 1. Отчет о них помещен в: Bull. sci. Férussac, 1827.

[4] Bineau. Ann. ch. phys., *24* (3), 340, 1848.

[5] Kremers. Pogg. Ann., *114*, 41; *120*, 493.

с практическою и теоретическою целями; но все они не отличаются полнотою и не снабжены подробным описанием приемов исследования, так что сделать точный вывод об их степени точности невозможно. В результатах даже лучшие исследователи значительно несогласны.

Юр в 1821 г. вывел из своих определений заключение, что наибольшее сжатие соответствует такому отношению, когда в воде и в безводной серной кислоте заключается одинаковое число паев кислорода, т. е. когда раствор может быть выражен формулою $SH^2O^4 + 2H^2O$. Эта формула соответствует содержанию во 100 частях раствора 73.136 части серной кислоты. Тот же результат вывел Копп[1] из исследований Делезенна и Юра и Лангберг[2] из исследований Юра и Паркса. Бинó из своих опытов выводит заключение, что наибольшее сжатие не соответствует простому пайному отношению, вследствие чего многие и не признают совпадения наибольшего сжатия с пайным отношением. Но посмотрим ближе на дело.

Бинó приводит свои определения уд. веса с тремя десятичными, из чего мы имеем полное право допустить в его наблюдениях наибольшую погрешность = 0.0009, определения процентного состава приведены Бинó только с одною десятичною (например, 71.3, 71.7 и т. д.), почему с полным правом можно принять наибольшую погрешность $a(p) = 0.09$. Уд. вес 75%-й серной кислоты = = 1.688, самой серной кислоты = 1.857 (по Бинó), а потому по формуле (VII)[3] наибольшая погрешность в сжатии, определяемом по данным Бинó, есть

$$a(C) = 0.0009\,[134.6 + 36.7] + 0.09 \cdot 0.78 = 0.22.$$

---

[1] Kopp. Phis.-ch. Beitr., *1*, 92, 1841.

[2] Chr. Langberg, Nyt. Mag. f. Naturvidenstaberne, *319*. Извлечение в Fortschr. Phys. im Jahre 1849, стр. 224.

[3] В этой формуле множитель $\frac{1}{d} - 1$ выходит отрицательным, он должен быть положительным, как видно из вывода формулы, а потому вместо него должно поставить $1 - \frac{1}{d}$.

Если примем даже, что ошибка в сжатии = 0.1, то и тогда на всем пространстве от 70 до 80% нельзя будет решить, где находится наибольшее сжатие, потому что в этом промежутке, по данным Бинó, сжатие изменяется от 10.38 до 10.20 и это изменение весьма неправильно, из того ясно видно, что в наблюдениях есть значительная погрешность:

% серной кислоты	Сжатие при 0°, вычисленное по данным Бинó
70	10.21
71.3	10.21
71.7	10.24
72.9	10.20
73.1	10.37
73.3	10.31
74.2	10.28
74.7	10.38
75.5	10.32
78.4	10.31
80	10.27

Так как maximum оказывается лежащим в пространстве от 70 до 80%, то опыты Бинó никоим образом не могут служить противу допущения совпадения наибольшего сжатия с простым пайным составом, потому что состав $SH^2O^4 + 2H^2O$ — в этом промежутке. Об исследованиях Бинó должно только заметить, что определение сжатия по ним сопряжено с большими погрешностями.

Сличая данные разных наблюдателей, замечаем разности, доходящие для самой серной кислоты до 0.009, а для смесей ее (от 70 до 83%) с водою до 0.013, что и делает невозможным более или менее точное решение вопроса о составе смеси, которой соответствует наибольшее сжатие. Если допустить столь большие различия в уд. весах, то погрешность в сжатии окажется еще большею, чем у Бинó.

Нет сомнения, что некоторые из данных заслуживают большего доверия, сравнительно с другими; но выбор при недостатке пол-

ных данных о способах наблюдений и без новых, хотя немногих наблюдений, не может быть сделан с надлежащею строгостию.

Притом все почти (исключая Кремерса) наблюдения над серной кислотою сделаны только для одной или двух температур, а вопрос о maximum сжатия только тогда можно считать вполне решенным в пользу химизма растворов, когда окажется, что maximum не меняет своего положения с переменою температуры. Правда, что из имеющихся наблюдений, в особенности при помощи новых данных Кремерса, вопрос о наибольшем сжатии для серной кислоты можно было бы решить с довольно большою вероятностию, но это потребовало бы столь большой работы вычисления и результат был бы еще столь сомнителен, что гораздо лучше уже произвести новый ряд наблюдений с надлежащею точностию, что я и намерен сделать со временем.

Более утешительные результаты дает сравнение известнейших наблюдений над уд. весом смесей спирта с водою. Здесь еще больше затруднений в практическом исполнении таких определений, чем при серной кислоте, потому что для этих смесей нет возможности определять количество спирта химическим путем. Элементарный органический анализ дает результаты, заключающие погрешность, доходящую до 0.4% в углероде, что соответствует при 46% спирта погрешности в $p = 0.75\%$. Поэтому при исследовании спирта становится необходимым каждый раз или иметь безводный спирт для смешения, или знать процент безводного спирта в том спирте, который берется для смешения. А потому при исследовании спиртов самый первый вопрос есть вопрос о безводном спирте. Я рассматриваю его в особой главе, а здесь замечу только, что имеющиеся до сих пор сведения о нем представляют в уд. весе столь значительные разности (например, по Дюма и Буле при 15° 0.7928, по Пьерру 0.8027), что необходимо избрать из имеющихся наблюдений наиболее вероятные. Сравнивая более вероятные, т. е. лучшие наблюдения, также замечаем разность, доходящую до 0.0033, например, по Дринкуотеру при 15° 0.7935, а по Коппу при 15° 0.7968.

Если перейдем к смешениям спирта с водою, то находим прежде всего ряд весьма полных и тщательных наблюдений Гильпина;[1] но они были сделаны в то время, когда не был еще известен безводный спирт, и потому для смешений был взят такой спирт, какой в то время можно было получить простою отгонкою из спиртовых растворов, а именно спирт, имеющий при 60° Ф уд. вес 0.82514 (считая воду при 60° Ф за единицу). В таблицах, данных Гильпином, за исходный спирт взят спирт, имеющий уд. вес 0.825. Гильпин смешивал 100 частей по весу этого спирта с 5, 10, 15, . . ., 95, 100 частями по весу воды; потом делал смеси из 100 частей воды и 5, 10, 15, . . ., 90, 95 частей нормального спирта и таким образом получил 40 смесей. Все уд. веса отнесены к воде при 60° Ф. Привожу таблицу результатов Гильпина, потому что, сколько то мне известно, такая таблица не опубликована ни в одном русском издании, да и в иностранных — или в извлечении, или со многими ошибками, и сверх того потому, что выводы Гильпина служат основой всем почти, даже современным, исследованиям о смесях спирта с водою. Должно заметить, что данные прилагаемых таблиц исправлены на расширение сосудов, на испарение спирта, но не исправлены на потерю через взвешивание в воздухе.

Постараемся определить, по мере возможности, степень точности наблюдений Гильпина и введем в них поправки, сообразные с теми, какие вводятся в современные определения.

Мы видели, что для определения погрешности в уд. весе нужно знать (формула IX) объем сосуда, служившего для определения уд. весов, чувствительность весов, погрешность в определении объемов и погрешность в определении температуры. Для определений Гильпину служила стклянка с барометрическою трубкою, которая имела внутренний диаметр 0.25 дюйма или 0.635 см. Вместимость стклянки до черты, назначенной на трубке, равнялась 2965 гранам воды в 60° Ф или 192.333 куб. см. Весы Гильпина

[1] Report on the best method of proportioning the excise upon spirituous liquors. By Charles Blagden. Read 22 april 1790 (Phil. Trans.). — Gilpin. Tables for spirituous liquors. Phil. Trans., 1792, 1794.

были сделаны Рамсденом и были чувствительны до $\frac{1}{100}$ грана, т. е. около до 0.0006 г. Но нельзя думать, что точность взвешивания была столь велика, потому что чувствительность определяется чаще всего при пустых чашках. Во всех данных Гильпина приводятся только сотые доли грана, а потому принимаем вышеуказанную чувствительность весов. Погрешность в определении объемов должно считать не меньшею столба жидкости, помещавшейся в трубочке высотою в 0.05 см, потому что отчитывание производилось в широкой трубке, с возможною поспешностию (чтобы жидкость не переменила температуры, определяемой предварительным погружением термометра) и без помощи трубы. Так как трубка имела диаметр 0.635 см, то столб высотою в 0.05 см соответствует объему 0.0158 куб. см. Должно полагать, что в определениях Гильпина находится значительная ошибка в температурах. Термометр Гильпина был, правда, проверяем но имел от 30 до 100° Ф, длину 6.82 дюйма, следовательно, на каждый градус Цельзия приходилось около 0.44 см длины, а потому в прямом отчитывании должно уже предполагать ошибку около 0.1° Ц, что составит 0.44 мм, т. е. величина, на которую при отчитывании глазом в обыкновенных толстостенных термометрах легко сделать ошибку. Но, кроме этой основной погрешности, должна быть в данных Гильпина другая погрешность, гораздо большего значения, обусловливаемая способом наблюдения. Способ этот был следующий: спирт доводился в особой стклянке примерно до той температуры, при которой делались определения, вливался в сосуд для взвешивания, в него вставлялся термометр, жидкость взбалтывалась и доводилась до надлежащей температуры не в ванне с этою именно температурою, а посредством охлаждения или нагревания. Когда термометр указывал желаемую температуру, его вынимали, доливали жидкости выше черты и бумажкою вынимали излишек прилитой жидкости. Таким образом, между моментом определения температуры и моментом отчитывания объема проходило некоторое время. При этом, если температура была ниже обыкновенной, конечно, происходило нагревание, чему способствовало

Таблица пер

Температура Фаренгейта	На 100 частей по весу спирта									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
30°	83896	84995	85957	86825	87585	88282	88921	89511	90054	90558
35	672	769	729	578	357	059	701	294	89839	345
40	445	539	507	361	134	87838	481	073	617	127
45	214	310	277	131	86905	613	255	88849	396	89909
50	82977	076	042	85902	676	384	030	626	174	684
55	736	83834	84802	664	441	150	87796	393	88945	458
60	500	599	568	430	208	86918	569	169	720	232
65	262	362	334	193	85976	686	337	87938	490	006
70	023	124	092	84951	736	451	105	705	254	88773
75	81780	82878	83851	710	496	212	86864	466	018	538
80	530	631	603	467	248	85966	622	228	87776	301
85	283	386	355	221	006	723	380	86984	541	067
90	039	142	111	83977	84762	483	139	743	302	87827
95	80788	81888	82860	724	511	232	85896	499	060	586
100	543	643	618	478	262	84984	646	254	86813	340

Таблица вто

Температура Фаренгейта	На 100 частей воды по весу								
	95	90	85	80	75	70	65	60	55
30°	94447	94675	94920	95173	95429	95681	95944	96209	96470
35	249	484	734	94988	246	502	772	048	315
40	058	295	547	802	060	328	602	95879	159
45	93860	096	348	605	94871	143	423	705	95993
50	658	93897	149	414	683	94958	243	534	831
55	452	696	93948	213	486	767	057	357	662
60	247	493	749	018	296	579	94876	181	493
65	040	285	546	93822	099	388	689	000	318
70	92828	076	337	616	93898	193	500	94813	139

вая Гильпина

$\left(82\,500\ \frac{60}{60}\ ^\circ\Phi\right)$ взято воды по весу

50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
91023	91449	91847	92217	92563	92889	93191	93474	93741	93991	94222
90811	241	640	009	355	680	92986	274	541	790	025
596	026	428	91799	151	476	783	072	341	592	93827
380	90812	211	584	91937	264	570	92859	131	382	621
160	596	90997	370	723	051	358	647	92919	177	419
89933	367	768	144	502	91837	145	436	707	92963	208
707	144	549	90927	287	622	91933	225	499	758	002
479	89920	328	707	066	400	715	010	283	546	92794
252	695	104	484	90847	181	493	91793	069	333	580
018	464	89872	252	617	90952	270	560	91849	111	364
88781	225	639	021	385	723	046	340	622	91891	142
551	88998	409	89793	157	496	90818	119	403	670	91923
312	758	173	558	89925	270	590	90891	177	446	795
069	521	88937	322	688	037	358	662	90949	221	481
87824	271	691	082	453	89798	132	428	718	90992	252

рая Гильпина

спирта $\left(82\,500\ \frac{60}{60}\ ^\circ\Phi\right)$ по весу

50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0
96719	97967	97200	97418	97635	97860	98108	98412	98804	99334	100074
579	840	086	319	556	801	076	397	804	344	90
434	706	96967	220	472	737	033	373	795	345	094
280	563	840	110	384	666	97980	338	774	338	086
126	420	708	96995	284	589	920	293	745	316	068
95966	272	575	877	181	500	847	239	702	284	038
804	122	437	752	074	410	771	176	654	244	000
635	95962	288	620	96959	309	688	106	594	194	99950
469	802	143	484	836	203	596	028	527	134	894

Температура Фаренгейта	На 100 частей воды по весу								
	95	90	85	80	75	70	65	60	55
75°	92613	92865	93132	93413	93695	93989	94301	94623	94956
80	393	646	92917	201	488	785	102	431	768
85	179	432	700	92989	282	582	93902	236	579
90	91962	220	491	779	075	381	703	042	389
95	740	91998	272	562	92850	170	497	93839	196
100	513	769	047	346	646	92957	293	638	93999

приближение и прикосновение наблюдателя. Таким образом, наибольшую погрешность в определении температур, должно считать, по моему мнению, никак не менее 0.2° Ц, в чем убедился я, сделавши предварительный опыт при условиях, весьма близких к гильпиновским.

По этим данным определим наибольшую погрешность для уд. веса спиртов, исследованных Гильпином, при уд. весах 0.83, 0.9 и 0.95:

$$a\ (0.83) = \frac{0.0274}{192.3} + 0.2 \cdot 0.00085 = 0.00031;$$

$$a\ (0.9) = \frac{0.0296}{192.3} + 0.2 \cdot 0.00082 = 0.00031;$$

$$a\ (0.95) = \frac{0.0300}{192.3} + 0.2 \cdot 0.00066 = 0.00029.$$

Кроме этих погрешностей, в определения Гильпина вкралась при низких температурах значительная погрешность, судить о величине которой нет возможности. Дело вот в чем. Когда жидкость в мерительной стклянке была доведена до желаемой температуры, то стклянка закрывалась и взвешивалась. Очевидно, что вес в воздухе тогда только будет представлять величину постоянную, когда вытесняемый воздух не меняет во время взвешивания своей плот-

Продолжение

спирта $\left(82\,500\ \frac{60}{60}\ ^\circ\Phi\right)$ по весу

50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0
95292	95638	95987	96344	96708	97086	97495	97943	98454	99060	99830
111	467	826	192	568	96963	385	845	367	98991	759
94932	297	667	046	437	843	271	744	281	912	681
748	123	502	95889	293	711	153	637	185	824	598
563	94944	328	727	139	568	025	523	082	729	502
368	759	152	556	95983	424	96895	401	97969	625	402

ности и когда взвешиваемый предмет ничего не теряет и не приобретает, по крайней мере в пределах чувствительности весов. Если делаются определения при низких температурах, то пред взвешиванием предмет доводится до комнатной температуры, иначе во время взвешивания воздух, вытесняемый сосудом, будет менять свою плотность и на холодные стенки сосуда будут садиться пары из воздуха. Но когда Гильпин производил свои определения при низких температурах, он *должен* был взвешивать стклянку холодную, что можно предполагать и из описания приемов определения и что можно точно доказать из данных мемуара. Стклянка Гильпина имела объем около 192.3 куб. см и была снабжена трубкою диаметром в 0.25 дюйма (а не в $\frac{1}{25}$ дюйма, как цитируют иногда по ошибке, — тогда нельзя было бы вставлять термометра) и высотою в 1.5 дюйма или 3.81 см. На этой трубке была черта, до которой и считался постоянный объем. Если предположим, что она была даже в самом низу трубки, т. е., например, на расстоянии 0.31 см от низу, то поверх черты остается 3.5 см. Из них 0.3 см должно оставить на мениск и свободное пространство поверх его. Остальные 3.2 см высоты соответствуют объему 1.011 куб. см. Если был влит до черты спирт уд. веса 0.839 при 30° Ф, то он занимал объем около 192.3 куб. см. Для взвешивания его

должно было нагреть, по крайней мере, до 60° Ф (15.55° Ц). При этом спирт расширился бы, а именно занял бы объем $192.3\frac{0.839}{0.825}=$ $=195.56$. Следовательно, поверх черты должно было бы оставаться пространство более 3.2 куб. см, чтобы можно было точно взвешивать спирты для определения их плотности при низких температурах, начиная с 30° Ф. А так как трубка гильпиновского прибора имела объем поверх черты только в 1 куб. см, то температура во время взвешивания и не должна была бы быть выше 40° Ф, т. е. ниже +5° Ц. Взвешивание при столь низкой температуре сопряжено со случайностями и погрешностями, меру которых трудно дать, а потому определения Гильпина при низких температурах должны заключать более значительную погрешность, чем при других температурах.

Эти выводы, которые можно было сделать a priori, подтвердились впоследствии для меня сличением моих выводов с гильпиновскими.

Кроме вышеуказанных погрешностей, в данных Гильпина есть погрешность, которую легко исправить. Она состоит в том, что уд. веса и определение состава по весу у Гильпина не исправлены на взвешивание в воздухе. Так как такую же поправку нам придется делать и с некоторыми другими данными, то мы остановимся на этом предмете.

Если условия взвешивания обыкновенны, то можно ввести весьма точную поправку в уд. веса́. Если назовем через P_1 кажущийся вес стклянки со спиртом, через P_2 кажущийся вес стклянки с водою и через P_3 вес стклянки, то уд. вес, без поправки на взвешивание в воздухе, равен

$$S_1=\frac{P_1-P_3}{P_2-P_3}\,. \qquad \text{(X)}$$

Истинный вес равен кажущемуся + вес воздуха, вытесненного взвешиваемым предметом, — (минус) вес воздуха, вытесненного гирями, а потому уд. вес с поправкою на взвешивание в воздухе

$$S=\frac{P_1+e\left(\frac{P_1-P_3}{S}+M-\frac{P_1}{N}\right)-P_3-e\left(M-\frac{P_3}{N}\right)}{P_2+e\left(\frac{P_2-P_3}{1}+M-\frac{P_2}{N}\right)-P_3-e\left(M-\frac{P_3}{N}\right)}\,, \qquad \text{(XI)}$$

где M означает объем воздуха, вытесняемого пустою стклянкою, N — уд. вес гирь и e — вес 1 куб. см воздуха. При этом, само собою разумеется, мы подразумеваем все веса выраженными граммами и все объемы — кубическими сантиметрами. Конечно, приведенное выражение не вполне точно, потому, например, что величина e изменяется в разных взвешиваниях; но эту и другие поправки уже нельзя ввести, да они и оказывают уже очень малое влияние на результат.

Упрощаем выражение (XI), пользуясь малостию членов, в которые входит множителем e, а потому разлагаем в строку и пренебрегаем членами, где e входит во второй и в высших степенях. Таким образом, последовательно получим:

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3 + e\left(P_2 - P_3 - \frac{P_2 - P_3}{N}\right)} + e\,\frac{\frac{P_1 - P_3}{S} - \frac{P_1 - P_3}{N}}{P_2 - P_3};$$

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} - e\,(P_1 - P_3)(P_2 - P_3)\,\frac{1 - \frac{1}{N}}{(P_2 - P_3)^2} + e\,(P_1 - P_3)\frac{\frac{1}{S} - \frac{1}{N}}{P_2 - P_3};$$

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} + e\,\frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3}\left(\frac{1}{S} - 1\right),$$

или [3], подстановляя (X):

$$S = S_1 + e\,(1 - S_1). \qquad \text{(XII)}$$

Следовательно, при изменении веса 1 куб. см воздуха поправка на уд. вес изменяется очень мало. Так, например, при $S_1 = 0.8$, если $e = 0.00129$ (при 0° и 760 мм давления, когда воздух сух), поправка будет $= +0.00026$, при $e = 0.00114$ (при +25° Ц, 738.9 мм давления и при полном насыщении водяным паром) поправка $=$ $= 0.00023$. Мы взяли крайние пределы и будем совершенно

близки к истине, если примем вес 1 куб. см воздуха $= 0.0012$, тогда:

При уд. весе, определенном без поправки на взвешивание в воздухе и равном	Поправка такого уд. веса должна состоять в прибавлении к нему	При уд. весе, определенном без поправки на взвешивание в воздухе и равном	Поправка такого уд. веса должна состоять в прибавлении к нему
0.79	+0.00025	0.90	0.00012
0.80	24	0.91	11
0.81	23	0.92	10
0.82	22	0.94	08
0.83	20	0.93	7
0.84	19	0.95	6
0.85	18	0.96	5
0.86	17	0.97	4
0.87	16	0.98	2
0.88	14	0.99	1
0.89	13	1.00	0

Таким образом, поправка на взвешивание в воздухе хотя и имеет совершенно определенное значение, но столь значительна при уд. весах, меньших (и больших) единицы, что ее не должно упускать из виду.

Напротив того, поправка взвешиваний, для определения процентного содержания спирта (p), на потерю в воздухе столь мала, что уже впадает далеко в предел ошибок наблюдений. Предполагая, что вес всей взвешиваемой жидкости был даже 500 г и что ошибка взвешивания была при этом не более 0.02 (что нельзя не допустить, потому что приливание для получения определенной смеси производилось с помощию пипетки, по каплям), получим ошибку в проценте по (VIII), равную 0.008%. Определим теперь поправку в проценте спирта, зависящую от взвешивания в воздухе. Процент без поправки равен

$$p_1 = \frac{P_1 - P}{P_2 - P}\, 100 \text{ (стр. 18).}$$

Здесь P_1 означает вес стклянки со спиртом и P_2 — вес стклянки со спиртом и водою, а P — вес стклянки.

Переводя наблюденные веса в истинные, как мы делали это при поправке уд. весов, и делая такие же упрощения и сокращения, получим, что истинный исправленный процент

$$p = P_1 + ep_1 \frac{P_2 - P_1}{P_2 - P}\left(\frac{1}{S} - 1\right),$$

где S означает уд. вес спирта, взятого для смеси. Вместо этого выражения можно написать

$$p = p_1 + ep_1 \frac{100 - p_1}{100} \cdot \frac{1 - S}{S}. \qquad \text{(XIII)}$$

Полагая $e = 0.0012$ и $S = 0.825$, как у Гильпина, получим, что *наибольшая* поправка, т. е. при $p_1 = 50$, будет равна 0.0060%, а это не окажет ощутимого влияния на уд. вес, потому что произведет в нем перемену, равную 0.000010; уд. же веса заключают ошибку несравненно бо́льшую.

Итак, погрешность и поправка в проценте гораздо менее, чем в уд. весе, а потому при дальнейших выводах мы о первых и не будем упоминать.

Чтобы сделать данные Гильпина сравнимыми с данными других наблюдателей и чтобы пользоваться ими для определения сжатия, необходимо уд. веса отнести к воде при наибольшей ее плотности, т. е. при 4° Ц (а не к воде при 60° Ф, как у Гильпина) и состав спиртов выразить в процентах безводного спирта.

Первое сделать очень легко; для производства же второго нужны были новые исследования.

Если известно изменение объема или уд. веса воды, принимая объем или уд. вес при наибольшей плотности за единицу, то легко сделать первый перевод. Действительно, уд. вес, отнесенный к воде при наибольшей плотности, равен

$$\frac{P_1}{\frac{P_2}{D_t}} \text{ или } \frac{P_1}{P_2 \cdot V_t},$$

где P_1 есть вес жидкости, P_2 — вес воды при температуре t° (имеющей тот же объем, как и жидкость); D_t — уд. вес воды при температуре t, считая воду при наибольшей плотности за единицу, и V_t есть объем воды при той же температуре, считая объем при наибольшей плотности за единицу. Так как $\frac{P_1}{P_2}$ есть уд. вес, отнесенный к воде при t°, принятой за единицу, то, называя такой уд. вес S_1, получим, что уд. вес, отнесенный к воде при наибольшей плотности:

$$S = S_1 D_t = \frac{S_1}{V_t}. \qquad \text{(XIV)}$$

Итак, для вышеупомянутого перевода нужно знать только D_t или V_t. Чтоб облегчить считание, заметим, что и D_t и V_t близки к единице, а потому, полагая

$$D_t = 1 - d_t,$$

получим, что

$$S = S_1 - S_1 d_t.$$

Значения D_t и d_t беру из определений Коппа, потому что они хотя несомненно содержат ошибку, но незначительную:

При температуре Цельзия	Уд. вес воды D_t, принимая воду при наибольшей плотности за единицу
0°	0.99988
4	1.00000
5	0.99999
10	0.99975
15	0.99918
15. 555 = 60° Ф = $12\frac{4}{9}$ °Р	0.99910
20 = 16° Р = 68°Ф	0.99831

Следовательно, для температуры 60° Ф, при которой плотность воды принята у Гильпина за единицу, значение $d_t = 0.00090$, а потому

Если дан у Гильпина уд. вес $(S_1) =$	то поправка $d_t \cdot S_1$ для перевода к воде при наибольшей плотности =	Для произведения же единовременной поправки на перевод к воде при 4° и на взвешивание в воздухе должно к уд. весу Гильпина прибавить (отнять)
0.80	—0.00072	—0.00049
0.81	—0.00073	—0.00050
0.82	—0.00074	—0.00052
0.83	—0.00075	—0.00055
0.84	—0.00076	—0.00057
0.85	—0.00076	—0.00058
0.86	—0.00077	—0.00060
0.87	—0.00078	—0.00062
0.88	—0.00079	—0.00065
0.89	—0.00080	—0.00067
0.90	—0.00081	—0.00069
0.91	—0.00082	—0.00071
0.92	—0.00083	—0.00073
0.93	—0.00084	—0.00076
0.94	—0.00085	—0.00078
0.95	—0.00085	—0.00079
0.96	—0.00086	—0.00081
0.97	—0.00087	—0.00083
0.98	—0.00088	—0.00086
0.99	—0.00089	—0.00088
1.00	—0.00090	—0.00090.

Эта таблица совершенно упрощает поправки данных Гильпина. Поправим, таким образом, данные Гильпина относительно его нормального спирта и заметим, что здесь, а иногда и на следующих страницах, мы ставим после уд. веса в скобках дробь, которой числитель показывает температуру, при коей определен уд. вес жидкости, а знаменатель — ту температуру, при которой

вода принята за единицу. Для нормального спирта Гильпина, по его таблицам, имеем:

	По таблицам Гильпина	Уд. веса после поправки
0° Ц	0.83806 $\left(\frac{32}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$	0.83750 $\left(\frac{0}{4}\ ^\circ\text{Ц}\right)$
5° Ц	0.83399 $\left(\frac{41}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$	0.83344 $\left(\frac{5}{4}\ ^\circ\text{Ц}\right)$
10° Ц	0.82977 $\left(\frac{50}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$	0.82922 $\left(\frac{10}{4}\ ^\circ\text{Ц}\right)$
15° Ц	0.82547 $\left(\frac{59}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$	0.82494 $\left(\frac{15}{4}\ ^\circ\text{Ц}\right)$
15.555° Ц	0.82500 $\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$	0.82447 $\left(\frac{15.55}{4}\ ^\circ\text{Ц}\right)$
20° Ц	0.82118 $\left(\frac{68}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$	0.82066 $\left(\frac{20}{4}\ ^\circ\text{Ц}\right)$
25° Ц	0.81880 $\left(\frac{77}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$	0.81829 $\left(\frac{25}{4}\ ^\circ\text{Ц}\right)$
30° Ц	0.81234 $\left(\frac{86}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$	0.81184 $\left(\frac{30}{4}\ ^\circ\text{Ц}\right)$
35° Ц	0.80788 $\left(\frac{95}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$	0.80738 $\left(\frac{35}{4}\ ^\circ\text{Ц}\right)$

Для того чтобы иметь возможность выразить состав гильпиновских спиртов процентами безводного спирта, необходимо знать процентное содержание безводного спирта в нормальном спирте Гильпина. Если оно известно, назовем его *K*, то, сообразжаясь с расположением гильпиновских таблиц, процент безводного спирта в данной смеси:

$$p = \frac{K}{100 + B} 100,$$

или

$$p = \frac{K \cdot A}{A + 100}, \qquad \text{(XV)}$$

где B означает количество воды на 100 частей нормального спирта (содержащего $K^0/_0$ безводного спирта) и A означает количество нормального спирта, взятое на 100 частей воды. (Вторая таблица Гильпина).

Итак, чтобы воспользоваться таблицами Гильпина, необходимо только знать состав его нормального спирта. Если этот состав будет определен с точностию до $a(K)$, то каждое другое p будет определено с точностию до $\frac{p}{K}a(K)$, следовательно, еще точнее, чем нормальный спирт.

Я остановился довольно долго на опытах Гильпина, потому что это суть самые полные из всех имеющихся до сих пор исследований, и потому было необходимо по возможности определить степень доверия, какую должно им дать.

Вскоре после публикации результатов работы Гильпина Ловиц сделал свое весьма замечательное исследование[1] о спирте, получил безводный спирт и определил уд. веса процентных смесей его с водою. Ловиц, по-видимому, не знал работ Гильпина, иначе он не цитировал бы одного celeb. Borries, сделавшего исследования над смесями воды со спиртом уд. веса $0.8170128\left(\frac{15}{15}{}^\circ P\right)$. Исследования Ловица относительно получения безводного спирта описаны весьма подробно, но относительно определения уд. веса — весьма недостаточно, чтобы судить о степени его точности. Известно, впрочем, что его уд. веса определены при 16° Р = 20° Ц и отнесены к воде при той же температуре; даны же они с тремя десятичными, а потому наибольшую погрешность его наблюдений должно считать не менее 0.0009.

Приводим в извлечении таблицы Ловица и поправляем его данные:

---

[1] Tobia L o w i t z. Experimentorum circa summam spiritus vini deflegmationem a me institutorum expositio. Conventui exhib. die 29 Octob. 1795. Nova acta Ac. Sc. Imp. Petropolitanae, *11*, 299, 1798.

% спирта по весу	Уд. веса по Ловицу $\left(\frac{20}{20}\ °Ц\right)$	Уд. веса, поправленные на взвешивание в воздухе и на отношение к воде при наибольшей плотности $\left(\frac{20}{4}\ °Ц\right)$	% спирта по весу	Уд. веса по Ловицу $\left(\frac{20}{20}\ °Ц\right)$	Уд. веса, поправленные на взвешивание в воздухе и на отношение к воде при наибольшей плотности $\left(\frac{20}{4}\ °Ц\right)$
100	0.791	0.7899	60	0.892	0.8906
95	0.805	0.8039	55	0.903	0.9016
91	0.816	0.8149	50	0.914	0.9125
90	0.818	0.8169	45	0.925	0.9235
89	0.821	0.8198	40	0.936	0.9345
88	0.823	0.8218	35	0.946	0.9445
87	0.826	0.8248	30	0.956	0.9545
86	0.828	0.8268	25	0.965	0.9634
85	0.831	0.8298	20	0.973	0.9714
80	0.844	0.8428	15	0.980	0.9784
75	0.856	0.8547	10	0.987	0.9853
70	0.868	0.8667	5	0.994	0.9923
65	0.880	0.8787	0	1.000	0.9983

При других температурах Ловиц не делал определений. По данным Ловица определяем, что нормальный спирт Гильпина 0.82066 $\left(\frac{20}{4}\ °Ц\right)$ имеет крепость $K = 88.55\%$ безводного спирта. Но это определение заключает погрешность, по крайней мере, в 0.4%, а в соединении с ошибкою определений (уд. веса) Гильпина в этом определении можно предполагать ошибку до 0.5% безводного спирта. Эта погрешность столь велика, что при ней невозможно делать довольно точных суждений о сжатии.

Вот основные результаты исследований прошлого столетия. Считаю излишним разбирать работы Рихтера, Мейснера, Делезенна, Гувенена и некоторых других, потому что их данные или не обширны, как у Рихтера (всего 5 наблюдений: 100% — 0.792, 0.860; 56,60—74.71% — 0.901; 41.00% — 0.934 и 32.14% — 0.9525, все при 16° Р), или имеют значение, не превышающее по достоинству Ловица, но не имеющее его новизны, что должно сказать об работах Мейснера. Третьи из этих исследований, каковы Делезенна, хотя произведены, по видимому, с большею тщательностью, но заключают, несомненно, многие ошибки, что уже указано было

Коппом и Баумхауэром. Исследования Гувенена были произведены по способам, не допускающим точности (а именно смешения производились по объему, а не по весу), и исходный спирт далеко не безводный. Все эти вновь собранные данные, после работ Гильпина и Ловица, не имеют другого значения, кроме того, что определяют приблизительно изменение уд. веса (с температурою) спиртов, близких к безводному, что не сделал Ловиц. Определяя по данным выше названных наблюдателей состав нормального спирта Гильпина, получим, что он содержит: 89.63% веса безводного спирта по Мейснеру (определено по данным его [при] 14°Р); 90.31 и 89.76% веса безводного спирта по Делезнену (определено по данным его при 0 и 18° Ц); 88.55% веса безводного спирта по Ловицу, и т. д.

Эти различия уже ясно показывают относительно малое достоинство вышеупомянутых исследований. Может быть, некоторые из них (а именно Мейснера) заслуживают гораздо большего доверия, чем другие, но по недостаточности описания методов исследования нельзя сделать этого определения, и потому мы оставляем эти работы в стороне. Пред обширными работами Гильпина они теряются и при различии с ним (в изменении уд. веса) должно отдать преимущество Гильпину, потому что его данные обширны, представляют правильность в результатах и сравнительно малую погрешность.

Перейдем теперь к двум работам, имеющим важнейшее, после Гильпина, значение для алкоолометрии, а именно к работам Траллеса и Гей-Люссака. Обе они предприняты были с чисто практическою целью установления алкоолометрических таблиц для определения достоинства спиртовых жидкостей, и обе они известны только в результатах и нигде не описаны с надлежащей подробностью.

Работа Траллеса известна по извлечению, сделанному Гильбертом в его «Анналах»[1] из протоколов траллесовых исследований. Из этого отчета видно: 1) что Розе приготовил Траллесу спирт не безводный, а имеющий уд. вес 0.79876 и $0.79841\frac{60}{60}$ °Ф; 2) что из

[1] Gilbert. Ann. Phys., *38*, 349, 1821.

чисел, приведенных в извлечении, ни одно определение не относится к этим спиртам, потому что Гильберт приводит числа, относящиеся до спиртов 0.79846, 0.79836, 0.79506 $\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$; 3) что погрешность в опытах Траллеса достигает, по крайней мере, до 0.00015; например, один спирт был определен 4 раза и дал результаты 0.79862, 0.79885, 0.79883 и 0. 79876 $\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$; 4) что Траллес нашел изменение уд. веса спирта 0.7986 $\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$ на каждый градус Фаренгейта = 0.00050, 0.000465 и 0.00047, следовательно, почти такое же, как и для нормального спирта Гильпина; 5) что Траллес двумя рядами опытов определял (числа не приведены) изменение уд. веса спирта 0.7986 $\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$ через разбавление его водою и нашел, что нормальный спирт Гильпина 0.825 $\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$ содержит на 100 частей по весу 9.63 воды и 90.37 спирта, имеющего уд. вес 0.7986 $\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$; 6) что Траллес принял спирт Ловица и Рихтера за безводный и вычислил, что его уд. вес при $\frac{60}{60}$ °Ф равен 0.7946,[1] тогда как, руководясь опытами Гильпина над расширением воды и Траллеса над изменением уд. веса спирта, должно было принять спирт Ловица 0.7942 $\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$ за безводный, потому что спирт Рихтера 0.7952 $\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$ тяжелее ловицевского. Траллес, очевидно, взял среднее число 0.7946. [7)] Далее Траллес, на основании опытов,

---

[1] Спирт Ловица: 0.791 $\left(\frac{68}{68}\ ^\circ\text{Ф}\right)$, изменив по данным Траллеса, получим при $\frac{60}{68}$ °Ф уд. вес этого спирта = 0.791 + 8 · 0.00047 = 0.7948; относя к воде при 60 °Ф, получим 0.7942 $\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$, а не 0.7946, как приводит Траллес в извлечении и как он принимает в своих таблицах. Должно заметить, что Траллес цитирует еще Рихтера, но его спирт 0.792 $\left(\frac{68}{69}\ ^\circ\text{Ф}\right)$ = 0.7952 $\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\text{Ф}\right)$ тяжелее того, который принят Траллесом за безводный.

упомянутых в 5), вычислил (неизвестно как), что спирт 0.7986 $\left(\frac{60}{60}\ °\Phi\right)$ содержит 1.29 весовых процента воды и, следовательно, 98.71% безводного спирта, а потому определил, что нормальный спирт Гильпина 0.825 содержит $\frac{98.71 \cdot 90.37}{100}$ или 89.20% по весу безводного спирта. 8) Нашедши состав нормального спирта Гильпина, Траллес взял остальные числа из опытов Гильпина, убедившись сперва, что так называемый безводный спирт не есть продукт измененного химического состава, а есть обыкновенный спирт без воды и что от смешения с водою он дает обыкновенный спирт со всеми его свойствами.

Итак, важнейшая часть работы Траллеса (изменение уд. веса с процентом воды от 0.7986 до 0.8250) неизвестна; сам он безводного спирта не имел и принял за такой спирт Ловица и Рихтера. Потому погрешность его чисел будет, по крайней мере при крепких спиртах, столь же велика, если не более, чем у Ловица. Таблица, данная Траллесом,[1] вычислена не для весовых, а для объемных процентов. Под объемным процентом в практике условлено считать число объемов безводного спирта, входящее при нормальной температуре во 100 объемов водного спирта, измеренного при той же температуре. От объемных процентов легко перейти к весовым. Если d означает уд. вес при нормальной температуре безводного спирта, S — уд. вес спирта, содержащего a объемных процентов спирта, называя чрез p весовой процент, получим:

$$\text{объем спирта} = 100, \text{ вес его } 100 \cdot S,$$

$$\text{объем безводного спирта, содержащегося в нем, } = a,$$

$$\text{вес его } a \cdot d.$$

Следовательно:

$$p : 100 = a \cdot d : 100 \cdot S,$$

[1] L. c., стр. 369—370.

откуда

$$p = \frac{d}{S} a.$$

Приводить всю таблицу Траллеса здесь бесполезно, потому что то, что в ней есть нового (уд. веса от 100 до 90% веса), только одно и составляет отчасти оригинальный вывод его, остальное находится из таблиц Гильпина, полагая в формуле, приведенной на стр. 36, $K = 89.2$:

Объемный процент Траллеса, принимая за нормальную температуру 60° Ф	Уд. вес $\left(\frac{60° Ф}{4° Ц}\right)$	Весовой процент
92	0.8265	88.37
93	0.8230	89.71
94	0.8194	91.07
95	0.8157	92.50
96	0.8118	93.88
97	0.8077	95.34
98	0.8034	96.84
99	0.7988	98.39
100	0.7939	100.00

Гей-Люссак, несомненно, имел уже тот спирт, который признал за безводный, а именно 0.7947 $\left(\frac{15}{15}\,°Ц\right)$. Нет сомнения, что он делал и многие другие определения уд. весов при разном содержании безводного спирта, но его подлинные работы, к сожалению, неизвестны. Все, что мы знаем о результатах его, состоит в его «Instruction pour l'alcoolométrie centésimale» (1824), в таблице, сообщенной Берцелиусу и помещенной в его «Химии», и, наконец, в таблице, публикованной недавно Коллардо,[1] участвовавшим в работе Гей-Люссака по устройству спиртомеров. Коллардо дал таблицу, которая служила Гей-Люссаку основанием при устройстве его спиртомера. Вот извлечение из нее:

---

[1] Collardeau. C. r.. *53*, 925.

% спирта по объему, принимая за нормальную температуру 15° Ц	Уд. вес при 15° Ц, принимая воду той же температуры за единицу	Уд. вес при 15° Ц, принимая воду при 4° за единицу	Соответственный весовой процент
0	1.0000	0.9992	
10	0.9867	0.9859	
20	0.9763	0.9755	
30	0.9657	0.9649	
40	0.9523	0.9515	
50	0.9348	0.9340	42.51
55	0.9248	0.9240	47.28
60	0.9141	0.9134	52.16
70	0.8907	0.8900	
80	0.8645	0.8638	
90	0.8346	0.8339	85.70
91	0.8312	0.8305	87.01
92	0.8278	0.8271	88.32
93	0.8242	0.8235	89.67
94	0.8206	0.8199	91.04
95	0.8168	0.8161	92.43
100	0.7947	0.79405	100.00

Вычисляя по этим данным, находим, что нормальный спирт Гильпина (0. 82494 $\frac{15}{4}$ °Ц) содержит 89.14 % безводного спирта.

Таблица Коллардо, действительно, изображает результаты Гей-Люссака, потому что она совершенно одинакова с таблицею Рюо,[1] который, руководясь данными, помещенными в «Instruction» Гей-Люссака и в «Химии» Берцелиуса ранее публикации Коллардо, вычислил основные данные Гей-Люссака, и они вполне согласны с теми, которые дал Коллардо. Подобных же выводов достиг Пулье,[2] подробно разбиравший результаты Гей-Люссака, но выводы Пулье менее точны, хоть и более обширны.

Несмотря на общеизвестное совершенство определений Гей-Люссака, нельзя его результаты признать предпочтительно другим за более близкие к истине, потому что неизвестны методы исследования, употребленные им. Впрочем, его результаты весьма со-

[1] Ann. ch. phys., *63*, 350, 1861.

[2] Pouillet. Mém. Acad. Sci. l'Inst., de Fr., *30*, 1860.

гласны с гильпиновыми, если ввести в последние все те поправки, которые, по всей вероятности, были введены Гей-Люссаком, например поправку на взвешивание в воздухе. Так, например, признав, как следует по Гей-Люссаку, нормальный спирт Гильпина за 89.14%-й, т. е. полагая $K = 89.14$ (стр. 36), получим по данным Гильпина:

Количество нормального спирта Гильпина	Количество воды	Весовой процент безводного спирта Гей-Люссака	Уд. вес при 15° Ц = 59° Ф, отнесенный к воде при 4° с поправкою на взвешивание в воздухе
85	100	40.96	0.93712
90	100	42.22	0.93457
95	100	43.43	0.93212
100	100	44.57	0.92967
100	95	45.71	0.92724
100	90	46.92	0.92466
100	85	48.18	0.92193
100	80	49.52	0.91902
100	75	50.94	0.91593
100	70	52.44	0.91258.

По этим данным выведем, что:

По гильпиновым данным при весовом проценте безводного спирта	Уд. вес $\left(\frac{15}{4}\ °Ц\right)$	По данным Гей-Люссака при том же проценте уд. вес $\left(\frac{15}{4}\ °Ц\right)$	Разность
42.51	0.93398	0.9340	0.00002
47.28	0.92389	0.9240	0.00011
52.16	0.91320	0.9134	0.00020.

Перейдем теперь к разбору алкоолометрических исследований. Они все были вызваны чисто практическою потребностию в точных таблицах для определения достоинства спиртовых жидкостей.

На первом месте между новейшими наблюдателями должно считать два исследования, англичан Фоунса[1] и Дринкуотера,[2] оба относятся к 1847 г. Оба они, особенно же последний, обра-

[1] Fownes. Phil. Trans., 1847.

[2] Joseph Drinkwater. Phil. Mag., *32*, 123, 1848.

тили прежде всего внимание на безводный спирт; первый нашел уд. вес его равным 0.7938$\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\Phi\right)$, второй 0.793811$\left(\frac{60}{60}\ ^\circ\Phi\right)$; оба исследовали влияние времени на сжатие и нашли, что сжатие не изменяется чрез продолжительность стояния; оба определили уд. веса при 60° Ф, оба (по-видимому, судя по мемуарам) не делали поправки на взвешивание в воздухе, оба, наконец, определяли уд. веса смесей безводного спирта с определенным кратным процентным количеством воды. Доверие к обоим из них должно быть одинаковое. Исследования Фоунса обширнее, чем Дринкуотера, а именно первый определил уд. вес для всех четных процентов (следовательно, 50 смесей), тогда как Дринкуотер делал определение только следующих смесей: $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 4,..., 10%, потом для 49 и 49.5% (для определения содержания безводного спирта в английском, законом установленном, нормальном или пробном спирте). Наблюдения Дринкуотера, по-видимому, производились с большею тщательностию, чем Фоунса.

Чтобы судить о их результатах, сличим их между собою и с Гильпином:

Весовой процент безводного спирта	Уд. вес при $\frac{60}{60}$ °Ф		По Гильпину, приняв $K = 89, 154\%$ как следует из исследования Фоунса
	по Фоунсу	по Дринкуотеру	
0	1.0000	1.00000	1.00000
0.5	0.9991	0.99905	—
1	9981	99813	—
2	9965	99629	—
3	9947	99454	—
4	9930	99283	0.99287
5	9914	99121	—
6	9898	98963	—
7	9884	98813	—
8	9869	98668	98668
9	9855	98527	—
10	9841	98389	—
40	9396	—	93943
45	9292	—	92912

Весовой процент безводного спирта	Уд. вес при $\frac{60}{60}$ °Ф по Фоунсу	по Дринкуотеру	По Гильпину, приняв $K = 89,164\%$ как следует из исследования Фоунса
49	0.9206	0.92036	0.92049
49.5	9195	91930	0.91940
50	9184	—	0.91830
88	8279	—	0.82799
89	8254	—	0.82540
90	8228	—	—
100	7938	79381	—

Сличение данных Фоунса и Дринкуотера с данными Гильпина показывает, что разность их не превышает 0.00030, что и дает весьма большое вероятие их выводам. Их результаты согласны в пределах точности наблюдений Гильпина.[1]

Постараемся же определить наибольшую погрешность уд. весов и процентов в рассматриваемых наблюдениях.

Для разбора беру наблюдения Дринкуотера, потому что они описаны более подробно и еще ближе, чем Фоунса, к гильпиновым. Дринкуотер определял уд. веса совершенно сходно с Гильпином, только его бутылка запиралась пробкою, конечно, так, чтоб не оставалось под нею воздуха.

Термометр и весы употреблены были большой чувствительности. Разность во взвешиваниях не превышала 0.02 грана

[1] Это сходство результатов Фоунса и Гильпина я заметил только после окончания всей своей работы, а до тех пор полагал, судя по сравнению, находящемуся у Баумхаэура (Mémoire sur la densité des mélanges d'alcool et d'eau par Baumhauer. Amsterdam, стр. 21, 1860), что те именно уд. веса, которые мне нужны (около 45%), весьма различны у Фоунса и Гильпина. У Баумхауэра стоит, например, при 45% Гильпин 9286, а Фоунс 9293 $\left(\frac{15}{4}\ °Ц\right)$ разность = 0.0007. Впоследствии я убедился, что Баумхауэр делал весьма часто ошибки в своих переводах и поправках. Предполагая, что в новейших данных существуют значительные разноречия с данными Гильпина, я начал первый ряд своих исследований, причем заметил уже трудность в получении безводного спирта, что и заставило меня обратить внимание на все данные, относящиеся как до безводного спирта, так и до смесей его с водою.

или 0.0013. Термометр был проверенный, нормальный, с делениями на десятые доли Фаренгейта; следовательно, наибольшую погрешность должно принять не более 0.05° Ц. Эту же погрешность допустить должно, потому что до такой точности во всех опытах удержать одну определенную температуру весьма затруднительно, а ни Дринкуотер, ни Фоунс не описывают особых приемов для установления своей нормальной температуры 60° Ц. Объем стклянки Дринкуотера равнялся объему 1000.01 грана воды 60° Ц или около 64.92 куб. см.

По многим опытам, которые я лет шесть тому назад делал для определения уд. веса в стклянках с хорошо притертыми пробками (вмещавшими от 50 до 120 куб. см), я вывел заключение, что чем шире пробка, тем неодинаковее в разных случаях умещается она в горле, и при пробке диаметром в 7 мм объем под пробкою варьирует (при одной и той же температуре) на 0.008 куб. см.

Потому я полагаю, что можно с уверенностию считать в определениях Дринкуотера наибольшую погрешность в отсчитывании объема = 0.005. По формуле (IX) определим из этих данных, что погрешность наблюдений Дринкуотера над уд. весами не должна превышать при уд. весе 0.92 дроби 0.00022, а при уд. весе 0.79 она не должна быть более 0.00020. Должно думать, что погрешность Фоунса в уд. весе немногим только превышает Дринкуотера.

Погрешность в процентном составе при определениях Дринкуотера (и Фоунса) происходила наверное от того, что он стремился произвести смеси совершенно определенного состава, например в 49%, и потому брал, например, ровно 588 гранов спирта и 612 гранов воды. При этом взвешивания его шли медленно (поглощалась влажность воздуха) и происходила ошибка по крайней мере на одну каплю, т. е. около 0.01 г. Потому по формуле (VIII) наибольшая погрешность в проценте должна быть, по крайней мере, ($P_2 - P = 1200$ гранам, или 77.7 г) = 0.025, что соответствует при 50%-м спирте разности в уд. весе 0.00006.

Из всего этого видно, что каждому из чисел Дринкуотера должно доверять, по крайней мере, около 0.00025. То же можно

сказать о Фоунсе. Сличение наблюдений их обоих и данных Гильпина показывает справедливость наших соображений о наибольших ошибках наблюдений; потому что нигде разность двух определений не превосходит 0.00030, тогда как случайно («+» у одного и «—» у другого наблюдателя) она могла бы достичь 0.00052.

Это согласие дает большое вероятие тому заключению, что в пределах известной точности и если признать безводный спирт Фоунса и Дринкуотера за истинно безводный, их наблюдения верны истине.

Мэккуллох[1] в своем официальном отчете об алкоолометрических исследованиях не доходит до столь определенного вывода, потому что не делает надлежащих сличений. В конце он приводит ряд своих опытов, которые, впрочем, не заслуживают столь большого внимания, как исследования двух его предшественников, потому что столь безводного спирта, как Фоунс и Дринкуотер, он не имел. Крепчайший спирт его имел при $\frac{18.4}{4.2}$ °Ц уд. вес 0.793082, т. е. при $\frac{15}{4}$ °Ц уд. вес 0.79595; тогда как Ловиц имел уже спирт 0.794. Притом из трех определений, сделанных Мэккуллохом для безводного спирта, выходят числа значительно различные. Первое определение, приведенное выше, дает при $\frac{15}{4}$ °Ц уд. веса 0.79595, второе 0.785399 $\left(\frac{27.1}{4.2}\text{ °Ц}\right)$ дает число 0.79765 $\left(\frac{15}{4}\text{ °Ц}\right)$ и третье 0.785849 $\left(\frac{26.7}{4.2}\text{ °Ц}\right)$ дает число 0.79576 при $\frac{15}{4}$ °Ц. Подобные же различия встречаются и при других процентах. Впрочем, приводим результаты Мэккуллоха для десятков процентов:

---

[1] 30th Congress (Senate). Ex. Doc. № 50, 1 session. Reports from the Secretary, of the Treasury of scientific investigations in relation to sugar and hydrometers, mode, under the superintendence of profess. A. D. Bache by professor R. S. McCulloh. Washington. 1848. Этот отчет я имел случай читать благодаря обязательности известного деятеля по алкоолометрии г. профессора Брикса в Берлине, летом нынешнего года.

% веса	Уд. веса, определенные гидрометром	2-й ряд таких же определений	Уд. веса, определенные посредством взвешиваний	2-й ряд таких же определений
10	0.982752 (17.4°)	0.979426 (28.4°)	0.98242 (18.3°)	0.98382 (15.2°)
20	970030 (17.3°)	964766 (28.9°)	96965 (18.2°)	97157 (15.1°)
30	955888 (17.6°)	948088 (29.7°)	95575 (17.9°)	95812 (15.0°)
40	937657 (17.7°)	928318 (30.1°)	93739 (17.7°)	94030 (15.0°)
50	916675 (18.5°)	906574 (30.2°)	91670 (17.4°)	91717 (15.1°)
60	893940 (18.0°)	885792 (27.7°)	89428 (17.7°)	89712 (14.9°)
70	870666 (18.0°)	862791 (27.3°)	87080 (17.7°)	87199 (14.7°)
80	846596 (18.1°)	838440 (27.5°)	84682 (17.7°)	84994 (14.9°)
90	821242 (18.3°)	813525 (26.8°)	82149 (17.7°)	82472 (14.9°)

Все уд. веса отнесены к воде при наибольшей плотности и исправлены на взвешивание в воздухе.

Пользуясь этими данными, определим для примера уд. вес 90%-го спирта, приняв во внимание определения Гильпина для изменения уд. веса с температурою. Находим, таким образом, из четырех определений, что 90%-й спирт имеет при $\frac{15}{4}$° Ц уд. вес: 0.82407, 0.82387, 0.82380 и 0.82463. Разность большего и меньшего числа равна 0.00083; следовательно, наибольшая погрешность, по крайней мере, 0.0004.

Из приведенных данных видно, что степень, точности наблюдений Мэккуллоха меньше, чем Гильпина, Фоунса и Дринкуотера. С числами этих последних данные Мэккуллоха согласны в пределах точности наблюдений и принимая во внимание разность в уд. весе безводного спирта.

Нам остается дать отчет о последнем из новейших исследований — Баумхауэра, делавшего свои исследования вместе с Ван-Моорзелем для установления алкоолометрических таблиц в Голландии, после того как Мульдер возбудил сомнение в справедливости выводов Траллеса.[1] Вот численные результаты двух рядов его определений, проверенных взвешиванием:

---

[1] E. H. v. Baumhauer. Первые результаты свои он опубликовал в заседании голландской академии 25 февраля 1860 г.; но при этом сделал

Весовой процент безводного спирта	Уд. вес, поправленный при $\frac{15}{4}$ ° Ц	Весовой процент безводного спирта	Поправленный уд. вес при $\frac{15}{4}$ ° Ц
100	0.79407	100	0.79415
93.77	81221	93.74	81252
87.68	82863	87.64	82883
81.76	84419	81.71	84373
76.05	85779	76.07	85780
70.38	87108	70.26	87144
64.90	88406	64.76	88450
59.53	89625	59.42	89692
54.32	90819	54.17	90885
49.18	91966	49.04	92025
44.19	93040	44.05	93082
39.32	93965	39.14	94071
34.55	94880	34.42	94958
29.86	95697	29.87	95727
25.30	96382	25.25	96384
20.88	96929	20.82	96979
16.51	97477	16.47	97488
12.27	98000	12.23	98012
8.08	98567	8.07	98562
4.00	99196	3.99	99191
0.	99913	0.	99913.

Посредством дилатометра особого устройства Баумхауэр и Ван-Моорзель определили также расширение разных смесей (а именно первого ряда) спирта с водою:

ошибку, смешавши объемный процент до смешения с объемным процентом после смешения (с обыкновенною алкоолометрическою системою). Исправив эту ошибку, он напечатал полную свою работу на французском языке в отдельном мемуаре (Mémoire sur la densité, la dilatation etc. de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau. Amsterdam, 1860) и на голландском языке в Verhandelingen der konikl. Acad. van Wetenschappen Amsterdam, *9*, 1861.

Объем при определенных температурах, принимая объем при 0° = 1

% спирта по весу	5°	10°	15°	20°	25°	30° Ц
100	1.0052	1.0103	1.0156	1.0210	1.0265	1.0321
93.77	52	102	153	206	260	315
87.68	49	100	150	201	254	307
81.76	48	097	147	199	251	302
76.05	47	95	143	194	243	296
70.38	46	92	139	187	236	285
64.90	44	90	135	181	229	277
59.53	42	85	131	175	221	268
54.32	41	84	127	171	215	262
49.18	40	81	122	164	207	251
44.19	38	78	117	156	197	239
39.32	35	71	108	146	186	226
34.55	32	65	099	134	169	206
29.86	26	55	86	117	150	184
25.30	22	45	69	096	125	154
20.88	16	32	54	73	097	123
16.51	09	19	37	54	72	094
12.27	09	13	23	37	52	69
8.08	01	05	13	24	37	53
4.00	0.9999	02	08	18	30	45
0.00	9999	01	08	16	29	43

Для определения уд. веса смесей спирта с водою Баумхауэр употреблял гидростатическое взвешивание при 15° стеклянного тела (прикрепленного на волоске), имеющего вес в воздухе 38.9345 г. (барометр при 0° 758.6 мм, термометр 15.3° Ц, разность термометров психрометра 0.3°), вес в воде при 15° 26.0965 г. Отсюда имеем объем взвешиваемой жидкости около 12.865 г. Точность во взвешивании не превышала 0.001, потому что более трех десятичных в определениях не приводится. Погрешность в объеме должно считать незначительною, а потому мы ею и пренебрегаем. Наибольшая погрешность в температуре, судя по данным Баумхауэра, не может быть точно определена; но как нигде при определении уд. веса не приводится температур с сотыми долями

градуса, то должно полагать погрешность температур около 0.1° Ц. По этим данным находим, что наибольшая погрешность в уд. весе Баумхауэра не должна бы быть более 0.00024.

Погрешность в определении процентного состава можно бы определить, потому что $a(P)$, по крайней мере, = 0.001, а количество взвешиваемой жидкости не было больше 95 г, потому погрешность в проценте должно считать, по крайней мере, = 0.002. В действительности же эта погрешность была значительно больше, потому что при гидростатическом взвешивании спирт менял свою крепость, потому что был в открытом сосуде, а именно крепкий (100, 95 и 90%) притягивал влажность, средний же терял спирт. Многие первоначальные мои опыты научили меня избегать всякой точной работы со спиртами в открытых сосудах и показали мне, что при такой работе нельзя ручаться за 0.1—0.05%, потому я уверен, что в работах Баумхауэра существует погрешность процента, по крайней мере равная 0.05. Это и не может быть иначе, потому что в числах этого наблюдателя заметны разности, необъяснимые другим способом, а именно: по двум его определениям для одного и того же процента разность доходит до 0.00060. Так, например, 1-я серия 81.76% 0.84419; 2-я серия 81.71% 0.84373, или так как при 81.7% разность на 1% веса производит в уд. весе разность 0.00249, то по 2-й серии при 81.76% уд. вес равен 0.84361, что разнится от 1-й серии на 0.00058. Точно так же по 1-й серии при 34.55% уд. вес 0.94880, по 2-й серии 0.94934 при 20.88% уд. веса суть 0.96929 и 0.96972.

Крепость нормального спирта Гильпина по 1-й серии Баумхауэра определяется равною 89.09, а по 2-й 89.12. Из этих сравнений видно, что Баумхауэр избрал плохие средства для точного определения уд. весов разных смесей спирта с водою и что его результатам нельзя более доверять, чем результатам кого-либо из его предшественников.

Если обратимся к работам Баумхауэра о расширении, то найдем еще больше поводов к сомнениям. Не говорю уже о том, что для определения служили те же спирты, которые ранее того

были подвергаемы гидростатическому взвешиванию, следовательно, уже изменили свою крепость, а обращу главное внимание на устройство дилатометра, служившего для опытов Баумхауэра. Он состоит из цилиндра (длиною около 6 см, диаметром в 1 см, емкость до 0 делений 6.256 куб. см) с калиброванною трубкою (длиною около 50 см), деленною на 300 равных по длине частей (емкость одного деления равна 0.000767 куб. см). Внизу (если трубка с делениями обращена кверху) цилиндр оканчивается маленькою трубкою, конец которой отшлифован и запирается куском обыкновенной пробки, нажимаемой микрометрическим винтом. Это нововведение служит Баумхауэру для легкого очищения и промывания прибора. Объем и коэффициент расширения были определены ртутью, но без кипячения, а только наполнение производилось ртутью нагретою до 150° Ц. Коэффициент расширения оказался (средний) 0.000028. Жидкость наливалась в дилатометр три раза, чтобы его промыть; прибор помещался в ванну при 40—50°, вода которой перемешивалась вдуваемою струею воздуха; наблюдение производилось, когда термометр показывал 30°, потом когда 25, 20° и т. д. до 0°. Последние охлаждения производились льдом. Цилиндр, в котором помещались дилатометр и термометр, имел длину 60 см, диаметр около 18 см. В стакане подобного же размера я сделал повторение опыта Баумхауэра, взявши вместо дилатометра прибор, употребленный мною для определения уд. веса (он далее подробно описан). Этот прибор имеет внутри термометр, что и необходимо для суждения о температуре внутри прибора. Взята была вода в 45° Ц, и в нее погружен прибор, наполненный 30%-м спиртом. Температура прибора во время погружения была 18.3°. Когда стали пропускать чрез воду ванны воздух, температура ее стала быстро падать. Чрез некоторое время температура ванны была равна 30° Ц, но тогда температура спирта была только 28.7°; при повторении опыта с замедленным током воздуха температура прибора была 29.1°, когда термометр ванны показывал 30°. Когда пред пропусканием воздуха прибор нагревался в ванне до 36° Ц, то после пропускания воздуха, когда в ванне было 30°,

в приборе 31.3° Когда в ванне термометр показывал 25°, в двух первых опытах температура в приборе была 25.2 и 25.0° (при очень медленном охлаждении). Судя по этим опытам, должно думать, что в температурах, не столь постоянных, как 0°, Баумхауэр делал ошибку, могущую достигнуть до 0.5° и даже превышающую эту разность. А как разность на 1° производит в объеме крепких спиртов разность = 0.0010, то в определении расширений можно ожидать погрешность = 0.0005, что соответствует в уд. весе разности от 0.00050 до 0.00040.

Вследствие всего выше изложенного, числам Баумхауэра нельзя давать большей веры, чем числам кого-либо из его предшественников; особенно нельзя много доверять указанному им различию своих величин для расширения от вычисляемых по Гильпину. Числа Баумхауэра меньше (т. е. уд. веса больше), чем гильпиновы для высших температур, особенно для 30°. Оно так и должно быть по вышеуказанной причине. Разность гильпиновых и баумхауэровских чисел и навела меня на мысль сделать вышеописанные опыты.

Итак, самые точнейшие из известных определений дают повод к сомнению в уд. весе на 0.0002, а в процентах на 0.025, а потому наибольшая погрешность в сжатии при 50% доходит уже вследствие этих только двух ошибок до 0.028. Если же принять во внимание большое разноречие в показаниях об определении уд. веса безводного спирта и не принять окончательно ни одного из чисел, потому что не существует объяснения для замеченных различий, то наибольшая погрешность в сжатии дойдет до 0.10 (формула VII), потому что в уд. весе безводного спирта встречаются разности, доходящие (при выборе из одних новейших и лучших наблюдений) даже до 0.00330, и весьма обыкновенна разность в 0.0013.

Правда, что, по-видимому, погрешность в уд. весе безводного спирта имеет влияние только на абсолютное значение величины сжатия, а не на определение его наибольшего значения, но при вопросе о спиртах это не вполне верно; потому что количество спирта при этом определяется не химическим путем, а взвеши-

ванием самого спирта, а потому неуверенность в безводном спирте производит неуверенность и в процентном составе. Разность уд. веса даже на 0.00130 при безводном спирте соответствует более чем 0.4%, следовательно, при 50%-м спирте увеличивает погрешность в проценте на 0.2% и, что для нашей цели всего важнее, меняет на столько же место наибольшего сжатия. Конечно, если бы точка наибольшего сжатия определялась легко, т. е. если бы сжатие быстро менялось около своего максимума, то можно было бы вывести довольно точные суждения и из довольно грубых определений; но дело в том, что при спирте, да и при всех более или менее хорошо исследованных растворах, сжатие около своего maximum изменяется весьма медленно.

Чтобы яснее видеть вышеуказанный факт, вычислим по данным Фоунса сжатия, происходящие от 36 до 56% веса. Уд. веса мы не исправляем на отношение к воде при 4°, потому что от этого не происходит перемены в сжатии, а делаем поправку на взвешивание в воздухе.

% веса	Уд. вес по Фоунсу $\left(\frac{60}{60}\,°Ф\right)$	Уд. веса $\left(\frac{60}{60}\,°Ф\right)$ с поправкой на взвешивание в воздухе	Сжатие при 60° Ф, по данным Фоунса (формула I)
0	10000	100000	0.000
36	9470	94706	3.549
38	9434	94347	3.646
40	9396	93967	3.716
42	9356	93568	3.761
44	9314	93148	3.778
46	9270	92709	3.770
48	9228	92289	3.778
50	9184	91850	3.761
52	9135	91361	3.683
54	9090	90911	3.641
56	9047	90482	3.624
100	7938	79405	0.000

Наибольшая погрешность в сжатии, зависящая от погрешности в определении уд. веса смесей, = 0.022, та часть ее, которая

зависит от погрешности в проценте, не более 0.006; но та часть, которая определяется погрешностию в уд. весе безводного спирта, та сравнительно весьма велика.

Очевидно, что в пределах точности наблюдений над уд. весом эти наблюдения довольно ясно показывают, что наибольшее сжатие соответствует 46%, но, полагая это сжатие равным 3.778 и помня, что погрешность в сжатии может достигнуть и даже превышать 0.06, мы можем думать, что все числа, начиная от 3.72, отвечают отыскиваемому нами наибольшему значению, и тогда предел наибольшего значения будет от 40 до 51%. Такой предел так широк, что не позволяет делать положительного заключения о наибольшем сжатии.

Для того, чтобы с большею положительностию судить о составе спирта, представляющего наибольшее сжатие, необходимо: 1) уменьшить погрешность в определении уд. веса на столько, сколько позволяют наши средства; 2) получить уверенность в безводном спирте, определить его уд. вес с возможною тщательностию и объяснить замеченные в нем различия; 3) определить сжатие при разных температурах, чтобы узнать, изменяется ли положение точки наибольшего сжатия с температурою или остается постоянным, и 4) определить состав нормального спирта Гильпина, чтобы можно было сличать отысканные величины с гильпиновскими и пользоваться его данными, единственными по своей обширности.

Вот эти-то задачи и имел я в виду, предпринимая представляемое исследование. Моя работа, стоившая мне полуторагодового труда, вызвана была стремлением устранить сомнение в существующих данных, разбору которых я и посвятил часть этой главы. Рудберг и Копп, делая свои заключения о сжатии, не обратили внимания на определение погрешностей, свойственных тем наблюдениям, которые положены в основание их заключений.

Глава вторая

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ УДЕЛЬНЫХ ВЕСОВ ЖИДКОСТЕЙ

Из двух главных способов (с помощью весов, как наиболее совершенного измерительного прибора) точного определения уд. веса жидкостей — один, а именно гидростатический способ, мало применим к исследованию большей части жидкостей, потому что многие из них значительно изменяют свой уд. вес, от прикосновения с большою массою воздуха. Гидростатическое взвешивание представляет, кроме того, много практических невыгод: a) уменьшение чувствительности весов, колебанию коромысла которых препятствует вязкость жидкостей; b) необходимость иметь довольно большое количество жидкости; c) необходимость иметь при весах особые приспособления для производства такого взвешивания; d) медленность определения, происходящая вследствие того, что единовременно должно следить и за колебанием весов, и за изменением температуры жидкости, и e) затруднение в поправке на смачивание и на объем волоска или проволоки, служащих для прикрепления тела, погружаемого в жидкость.

Эти причины заставляют большинство исследователей обращаться к другому способу определения уд. весов — к способу флаконов. Этот способ, чаще других употребляющийся, есть, конечно, самый естественный из всех способов, потому что он прямо показывает отношение весов разных жидкостей, взятых в равных объемах. Главные выгоды его суть: a) возможность употребления малого количества жидкости; b) возможность устранения влияния больших количеств воздуха; c) разделение работы на два совер-

шенно отдельных приема — определение объема при данной температуре и определение веса, что значительно ускоряет ход точного определения; d) возможность производства работы на обыкновенных весах при всей их нормальной чувствительности.

В руках Реньо[1] этот способ достиг наибольшей точности. Но приемы Реньо имеют еще много важных практических недостатков, на которых я и остановлюсь, чтобы показать необходимость изменения в приемах определения. Определения на приборе Реньо[2] необходимо производить в ванне, имеющей весьма постоянную температуру, например в тающем льде; потому что температуру жидкости невозможно определять внутри прибора. Определения в тающем льде, конечно, дают весьма точные результаты, что можно видеть, например, из сравнения разных определений уд. веса ртути;[3] но часто необходимо определять уд. веса при других температурах, и при употреблении льда во многих отношениях рождаются затруднения совершенно особого рода. Так, например, после того как жидкость примет температуру 0°, должно установить ее уровень до черты, что требует приближения наблюдателя и прикосновения к прибору, а это более или менее повышает температуру верхних слоев жидкости. Более важно, впрочем, то неудобство, что после установки уровня должно ждать, пока жидкость примет температуру окружающего воздуха, чтобы можно было взвешивать. Это может повлечь к ошибкам, если имеют дело с жидкостию, сильно расширяющеюся и легко испаряющеюся, какова большая часть органических жидких соединений, потому что от увеличения объема нагревающихся жидкости и воздуха давление последнего под пробкою значительно увеличивается, так что пробку подбрасывает, если она хорошо пришлифована.

---

[1] Regnault. Ann. ch. phys., *9*, № 3, 338.

[2] Прибор этот состоит из стеклянного шара (или цилиндра, запаянного снизу), снабженного наверху волосною трубкою с чертою, означающею объем жидкости. Поверх этой трубки припаяна более широкая трубка, запирающаяся пробкою.

[3] Regnault. Relations des experiences... *1*, 158. — Neumann. Ueber das Maximum der Dichtigkeit beim Meerwasser. München, 1861, стр.47.

Потому необходимо оставить пробку неплотно закрытою, а это влечет потерю в парах. Для уменьшения этого недостатка дают иногда верхней части прибора (над чертою) большие размеры, но это влечет другое неудобство, а именно большое затруднение в очищении внутренних стенок этой части прибора, что должно производить, пока прибор еще находится во льду.

Если же не употреблять ледяной ванны, то необходимо при употреблении приборов Реньо иметь ванны с постоянными температурами. Всякий, кто работал с точными требованиями, знает, что получение постоянных температур на долгое время чрезвычайно затруднительно. Ванну, около которой делают наблюдения и сохраняющую обыкновенную температуру с точностью до 0.1° Ц, иметь легко; но если требуется ванна постоянная до 0.01°, то рождаются трудности, едва преодолимые. А для точного определения уд. весов первое условие — точное определение температуры. Перемена на 1° Ц изменяет уд. вес спирта на 0.00084, следовательно, 0.1° — на 0.000084, а 0.01° — на 0.0000084. Следовательно, если мы желаем, чтобы погрешность от температуры не превышала этой точности, которую можно легко достичь взвешиванием, а именно 0.000008, то мы должны ручаться в температурах за 0.01° Ц, если имеем дело с жидкостями, обладающими таким расширением, как спирт. Вышеуказанное непостоянство температуры ванны и медленность передачи температуры от ванны к прибору при малом различии их температур составляют главнейшее неудобство всех тех способов, при которых термометр не помещается внутри определяемой жидкости. Чтобы получить постоянные ванны, я пробовал употреблять пары низкокипящих жидкостей, подобно тому, как я употребил для получения постоянных температур при определении расширения жидкостей выше их температуры кипения,[1] но такие ванны весьма удобны для грубых определений, где разность в 0.5° не имеет большого значения; для более же тонких определений они непригодны: часто при химически чистых жидкостях температура ванны в течение 10 минут меняется на 0.5°, что, ко-

[1] Lieb. Ann., *19*, 4.

нечно, зависит от изменения быстроты тока паров, лучеиспускания.

В. П. Глухов устроил небольшой прибор, которым, по его обязательности, я также пользовался одно время. Этот прибор, по моему мнению, практичнее всяких других для удержания определенной температуры на долгое время, если только эта температура близка к обыкновенной. Прибор этот состоит из тонкостенного, более или менее высокого, внутри пустого латунного кольца, внутренность которого сообщается с наружным воздухом двумя сбоку стоящими трубками. Кольцо так тяжело или так нагружается дробью, что тонет в воде ванны. Отверстие кольца более широко, чем тот прибор, который ставится в ванну. Это кольцо служит и мешалкою, которую необходимо иметь при ванных для постоянной температуры, и в то же время весьма облегчает удержание постоянной температуры в ванне, нужно только следить за термометром ванны. Если он падает, вовнутрь кольца наливается теплая вода в самом малом количестве и кольцо движется в ванне вверх и вниз, чрез что вся масса воды в ванне скоро и равномерно нагревается на столько, на сколько требуется, если прилито надлежащее количество теплой воды. Здесь всего важнее скорая передача малого избытка тепла, что обусловливается тонкостию металлических стенок прибора. Если термометр ванны возвышается — уравнивание производится чрез вливание в кольцо холодной воды. Этот прибор дает весьма удовлетворительные результаты даже при употреблении малых ванн, но требует много внимания. При употреблении его мне удавалось летом сохранять температуру в 20° Ц в течение получаса и более, с точностью до 0.04, т. е. с колебаниями в обе стороны не более как на 0.02° Ц. Во всяком случае удержание постоянных температур — вопрос трудно разрешимый, а при употреблении обыкновенных приборов Реньо затруднение состоит особенно в том, что последняя передача тепла совершается очень медленно. По уровню нет возможности судить, потому что при различии в 0.05° в приборе Реньо уровень остается постоянным на глаз в течение более 5 минут. Там, где о температуре (кроме 0 и 100°) жидкости, находящейся

в стеклянном приборе, судят по температуре ванны, там большею частию нельзя ручаться за 0.05°.

К неудобствам прибора Реньо должно прибавить затруднение в его промывании и высушивании, что зависит от того, что доступ вовнутрь прибора затруднен узкостию отверстия и длиною трубки. Для промывания и высушивания прибора Реньо необходимо постоянно прибегать к нагреванию и выкачиванию воздуха, если только требуется производить целый ряд определений.

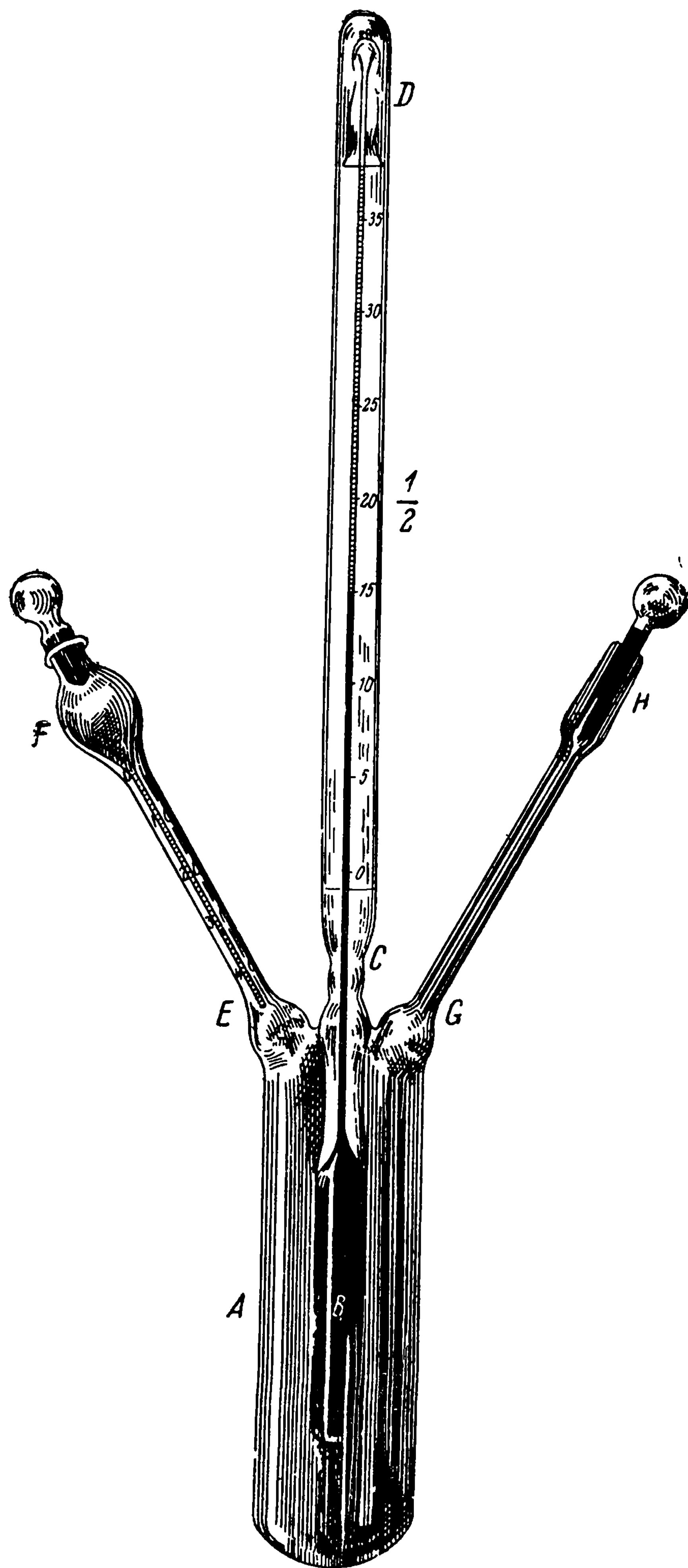
Чтобы устранить некоторые недостатки обыкновенных флаконов, Гейсслер, в Бонне, устроил прибор, значительно распространенный, особенно в Германии, под именем *пикнометра Гейсслера*. Этот прибор дает возможность определять уд. веса при разных температурах, потому что он дает температуру самой жидкости, по показанию термометра, впаянного в пробку, которою запирается самый прибор. Кроме того широкого отверстия, в которое вставляется пробка с термометром, пикнометр Гейсслера имеет тонкую вертикальную трубочку с делениями, запирающуюся колпачком. Этот прибор удобно очищается и высушивается, но при этих удобствах он имеет следующие важные недостатки: вместимость сосуда определяется положением пробки, которая при всем совершенстве шлифовки не всегда помещается в одно и то же положение. Измеряя водою вместимость одного пикнометра при 0°, я нашел, вводя все поправки, числа 23.7583, 23.7605, 23.7520 и 23.7518. Второй не менее важный недостаток прибора Гейсслера состоит в том, что в нем всегда происходит испарение около широкой пробки, потому что жидкость под пробкою подвергается давлению изнутри наружу вследствие высоты столба жидкости, стоящего в узкой трубочке. Оттого при определении легко испаряющихся жидкостей нельзя взвешивать с точностию, большею 2—3 мг, — вес постоянно меняется. Другие недостатки прибора Гейсслера легко устранимы: в узкой трубочке его нет расширения, что препятствует делать точные определения при низких температурах. Притом прибор обыкновенно делается из столь тонкого стекла и с вогнутым или плоским дном (чтобы прибор мог стоять), что вместимость его меняется смотря по плотности налитой жидкости,

Простой опыт убеждает в этом. Оттого с прибором Гейсслера для жидкостей, тяжелейших воды, получается уд. вес более надлежащего, а для жидкостей легчайших — меньший уд. вес.

Испытывая в 1858—1859 гг. разные приборы для точного определения уд. веса жидкостей, я пришел к заключению о необходимости устройства нового прибора, выполнение которого принял на себя известный г. Гейсслер, в Бонне, в бытность мою там летом 1859 г. Описание этого прибора дано было в то время, но оно недостаточно полно, и с тех пор в устройстве прибора произошли небольшие изменения, а потому я считаю необходимым вполне описать этот прибор, служивший мне и для предлагаемого исследования растворов спирта в воде. Это описание моего прибора считаю полезным распределить на следующие части: устройство прибора, способы определения постоянных величин, способы определения переменных величин (т. е. объема, веса и температуры жидкости) и способы вычисления уд. веса и наибольшей погрешности, свойственной таким определениям.

Устройство прибора. На прилагаемом рисунке изображен один из многих моих приборов в том виде, в котором его устройство наиболее соответствует своей цели — скорому и точному определению уд. весов. Прибор состоит из широкой стеклянной трубки *A*, запаянной снизу. Диаметр ее от 20 до 30 мм, толщина стенок около 1 мм. В верхнюю часть этой трубки впаян (это и составляет главную трудность выполнения таких приборов) чувствительный термометр *BCD* устройства Гейсслера, т. е. состоящий из стеклянной трубки, в которой находится шкала, начерченная на молочном стекле, и термометрическая трубочка. Верхняя часть шкалы припаяна к верхней части термометрической трубочки, чтобы сделать относительное положение этих двух частей неизменным. Верхний конец *D* запаян (в прежних приборах надевался колпачок, как во многих термометрах Гейсслера), чтобы устранить всякую перемену внутри трубки *CD*. К верхней части трубки *A* припаяны две предварительно калиброванные и разделенные трубки *EF* и *GH*. Одна из них запирается тонкою длинною пробкою, входящею в расширение верхнего конца, другая же имеет вверху яйцевид-

ное расширение, запирающееся широкою (пустою внутри) пробкою, чтобы можно было легко очищать внутреннюю полость этого расширения. В некоторых приборах такие яйцевидные расширения находились наверху обеих трубочек.



Вот главные черты устройства. Остановимся на некоторых подробностях.

Впаянный термометр дает возможность в каждый момент определять температуру жидкости, устраняет возможность испарения около места вставления и остается все время на своем месте. Цилиндрический резервуар термометра *B* делается по возможности длинным, чтобы термометр был чувствителен к малым переменам температуры, потому что при этом увеличивается поверхность передачи тепла. Длина резервуара обыкновенно равна $\frac{2}{3}$ длины трубки *A*; ни в одном приборе она не менее $\frac{1}{3}$ длины трубки *A*. Шкала термометра моих приборов разделена обыкновенно на пятые доли Цельзиева термометра и идет от 0 до 31—36° Ц. В некоторых термометрах деления сделаны на $\frac{1}{10}$°; в приборах, назначенных для самых высших температур (100° Ц), шкала разделена только на полуградусы, потому что при температурах выше 40° мало возможности удержать постоянную температуру с точностию бо-

лее 0.1°, а эту долю ясно можно определить и при делениях только на целые градусы. Длина шкалы в приборах, назначенных для температуры от 0 до 35°, от 110 до 150 мм, следовательно, на каждый градус приходится не менее 2.5 мм, в некоторых же она доходит до 5 мм. Так как отчитывания показаний я производил посредством трубы (катетометра), то точность прямого отчитывания простиралась до 0.02. В тех же случаях, когда требовалась еще бо́льшая точность, микрометром катетометра измерялась предварительно длина 1°, а при наблюдении определялось тем же микрометром расстояние верхней части ртутного столба (а именно на $\frac{1}{3}$ высоты мениска, ниже верхней черты мениска) от первого ближайшего деления. Так как микрометр моего катетометра (сделанного Перро в Париже) дает $\frac{1}{200}$ долю миллиметра и глаз ясно различает посредством трубы 0.01 мм, то при этом изменении погрешность в температуре при отчитывании нельзя считать выше 0.008° Ц.

Диаметр отверстий в капиллярных трубках *EF* и *GH* в разных приборах различен, смотря по требованиям прибора. Диаметр этот ни в одном из моих приборов не превышает 1.7 мм (обыкновенно около миллиметра, но в некоторых он не более 0.6 мм). Малый диаметр затрудняет (замедляет) наполнение и промывание, что вредит иногда не только скорости работы, но и точности результатов. Оттого я предпочитаю давать трубкам диаметр около 1 мм. Более широкие трубки можно употреблять только при наблюдении уровня жидкости в трубочках хорошею зрительною трубою, иначе вкрадется ошибка в отчитывании объемов, бо́льшая, чем при определении веса. Должно заметить, что затруднение в точном измерении высоты мениска не позволяет делать скорое определение высоты столба жидкости в трубке с большею точностию, чем до 0.1 мм, даже при употреблении хорошо увеличивающей трубы. За столб высотою в 0.2 мм можно поручиться даже при отчитывании простым глазом, если только на трубке находятся деления на миллиметры. Столб же воды, диаметром в 1 мм и высотою в 0.1 мм, весит менее 0.0001 г, т. е.

при диаметре в 1 мм погрешность в объеме не будет превышать обыкновенной чувствительности хороших весов.

Если даже диаметр отверстия трубочки будет = 1.5 мм, определение высоты с точностию до 0.1 мм можно считать достаточно хорошим при употреблении обыкновенных весов, потому что такой столб воды весит только 0.00017 г. (Если наблюдения производятся без помощи трубы, то должно делать трубки более узкими). Длина каждого деления на трубочках обыкновенно равна 1 мм, и тогда число делений около 30 или 40. На некоторых приборах деления более далеки и число их меньше. В большей части случаев счет делений идет снизу, и если разделены обе трубки, то на одной трубке счет делений служит продолжением счета делений другой трубки. Так, на одной — от 0 до 30, на другой — от 30 до 60. Это сделано для того, чтобы не перемешать стороны. Прежде припаивания и разрезывания на части разделенная трубочка должна быть измерена ртутью, чтобы определить емкость одного деления. Только после этого измерения трубочки разрезываются и припаиваются к прибору. Употребление трубочек с одною чертою весьма затрудняет работу определения уд. веса, и она делается менее точною, потому что тогда необходимо перед самым отчитыванием снять жидкость ровно до черты, а это не всегда удается сразу и во всяком случае не может быть вполне точно. Потому-то я и произвожу отчитывание объема жидкости, не заботясь о приведении к определенному уровню, лишь бы только мениск был между делениями.

Весьма большое удобство при употреблении описываемого прибора составляют две припаянные трубки. Когда обе они открыты — легко наполнять, промывать, опоражнивать и просушивать прибор, как о том будет сказано далее. Должно заметить, что после наполнения прибора исследуемою жидкостию во многих случаях весьма удобно поступать так: наклонить прибор в сторону трубки GH, пока жидкость не заполнит всю эту трубку, и тогда заткнуть эту трубку пробкою, которая, конечно, должна быть хорошо пришлифована, и не должно, конечно, оставлять над пробкою пузырька воздуха. Тонкую коническую пробку, за-

пирающую волосную трубку, можно пришлифовывать и запирать столь верно, что невозможно открыть никакого различия в положении пробки самыми тщательными взвешиваниями. Когда пробка вставлена, прибор можно ставить в какое угодно положение. Испарение около такой тонкой и длинной пробки, какая приделывается к этой трубке, в течение даже двух дней при безводном спирте, составляет не более 0.0016, так что в те полчаса, которые нужны для окончания всего определения, его можно считать ничтожным. Это зависит, конечно, от того, что давление над пробкою будет при вертикальном положении прибора менее атмосферного, если в другом колене уровень будет ниже, чем конец пробки в трубке *GH*. Но если давление в трубке *EF* будет больше атмосферного, то испарение около пробки *H* значительно усиливается. Такое условие имеет опыт, когда производится определение уд. веса при низких температурах, например при 0°. Когда вынут прибор из льда, то жидкость нагревается, расширяется, поднимается в шар *F*, доходит до большего уровня, чем в трубке *GH*, да и воздух в шарике *F* сгущается и давит. Тогда около *H* происходит значительное (до 0.0018 г в течение четверти часа) испарение жидкости. В этом последнем случае, а также и при определении очень легко летучих жидкостей, должно поступать так: пред началом определения, когда температура жидкости и прибора уже близка к желаемой, должно запереть пробку *H* так, чтобы она осталась сухою и чтобы под нею был воздух. Когда в трубке *GH* жидкость встанет на постоянное место, в ней должно произвесть определение положения мениска, и потом определить положение мениска и в трубке *EF*. Если теперь жидкость станет нагреваться, то она сожмет воздух и в трубке *GH*, и в трубке *EF*, но как в последней останется больше воздуха, то расширяющаяся жидкость и будет входить в шарик *F*, а не достигнет пробки *H*. Если приоткрыть пробку *F*, то давление газов в приборе сравняется с атмосферным и во все время около пробки *H* не будет жидкости, а только воздух, потому не будет и испарения. Если должно производить определения при очень низких температурах,

то объем одного небольшого шарика F недостаточен для вмещения всей расширяющейся жидкости (при нагревании от температуры определения объема до температуры взвешивания), тогда нужно и под пробкою H сделать такой же шарик, как это и сделано у некоторых моих приборов.[1] Если на трубочке GH нет делений, то тогда для уменьшения испарения около пробки H должно прибор, вынув из льда, поставить в такое положение, чтобы H было гораздо выше F, чрез что давление и испарение под H уменьшаются.

Чтобы окончить с описанием устройства, необходимо сказать, что стекло должно быть самой хорошей выборки, т. е. не гигроскопическое и, конечно, чистое, чтоб легко было видеть пузырьки воздуха, капельки влажности и т. п. Пробки должны быть со всех сторон обпаяны, чтобы пыль не приставала к ним. Наконец, расширение F должно иметь яйцевидную форму, чтоб легко стекала жидкость и чтоб удобно было вычищать внутренние стенки катышком бумаги.

Все эти условия весьма хорошо выполняются г. Гейсслером в Бонне и его братом, Гейсслером в Берлине, который в бытность свою в Петербурге, в нынешнем году, также устроил мне несколько приборов со всем желаемым совершенством.

Определение постоянных величин для каждого прибора. Так как для определения постоянных величин каждого прибора нужно производить взвешивания и в них делать поправки на потерю в воздухе, то изучение каждого прибора должно было начинать с определения наружного объема всего прибора. Для ясности будем называть эту величину воздухоизмещаемостию полного прибора. Для определения ее вовнутрь прибора наливалась до тех пор вода, пока прибор не переставал плавать на поверхности воды и начинал тонуть. Такое определение, с точностию до 1 сг, производится весьма скоро и дает величины вполне одинаковые, с точностию до 0.01 г. Большей же точности и не требуется для

[1] Заменять два малых расширения одним большим не следует, потому что очищение большого расширения неудобно.

такого определения, потому что различие на 1 сг в весе соответствует различию в объеме на $\frac{1}{100}$ куб. см, а вес $\frac{1}{100}$ куб. см воздуха при обыкновенных взвешиваниях гораздо менее чувствительности обыкновенных весов. Полагая, что при взвешивании мы можем определять даже 0.00005, то и тогда подобное определение воздухоизмещаемости будет вполне достаточно, потому что этот вес соответствует $\frac{4}{100}$ куб. см воздуха.

Лишь только дошли до того, что прибор с водою начинает вполне погружаться, тогда должно заметить температуру воды, — назовем ее t, — должно вынуть прибор из воды, вытереть и взвесить. Назовем через p_1 *истинный* (т. е. поправленный на взвешивание в воздухе) вес прибора, он равен весу вытесненной воды, и воздухоизмещаемость прибора равна весу p_1, деленному на уд. вес воды при температуре t, что находим по таблицам. Для определения же по весу в воздухе p веса в безвоздушном пространстве p_1 можно здесь прямо употребить формулу $p_1 = p + 0.0012\left(p - \frac{p}{n}\right)$, где n есть уд. вес гирек, служащих для взвешивания. Эта формула совершенно точна в пределе 0.01 г для всякого прибора, объем которого не более 100 куб. см, если вода и воздух имеют обыкновенную температуру. Так, например, для определения воздухоизмещаемости прибора F,[1] он был наполнен водой, заперт герметически своими пробками и погружен в воду. Когда он перестал плавать и начал тонуть, тогда температура была 17.2° по термометру, истинная температура равна 17.0°; вес прибора с водою, кажущийся, был $= 46.54$ г, истинный равен 46.59, а воздухоизмещаемость $= \frac{46.59}{0.99887} = 46.64$ куб. см.

Воздухоизмещаемость так мало изменяется с температурою и температуры взвешивания так близки друг к другу, что далеко в пределах ошибок наблюдения воздухоизмещаемость можно принять за величину постоянную.

---

[1] По обозначению, которое употреблено в следующих страницах.

При каждом взвешивании наполненного прибора внутри его поверх мениска остается воздух, а потому воздухоизмещаемость при каждом взвешивании равна воздухоизмещаемости полного прибора без объема воздуха, оставшегося в приборе. Чтобы иметь возможность определить эту последнюю величину, должно знать: емкость всего прибора, т. е. вполне наполненного, до пробок, и объем жидкости, действительно заключающейся в приборе в момент взвешивания, или, другими словами, должно знать воздухоизмещаемость пустого прибора и объем жидкости, в нем находящейся. Число кубических сантиметров воздуха, вытесненного при каждом взвешивании, равно сумме двух последних величин. Так в действительности я и определял эту величину каждый раз. Вследствие этого мне необходимо знать воздухоизмещаемость пустого прибора. Для определения ее должно знать абсолютный вес прибора и вес его, наполненного доверху водою. Разность обоих взвешиваний покажет вес воды, вполне наполняющей прибор, а следовательно, и всю емкость сосуда. Воздухоизмещаемость полного прибора минус эта емкость и покажет воздухоизмещаемость пустого прибора.

Для определения истинного веса прибора употреблялся способ, который описан далее; для этого же предварительного определения достаточно простого взвешивания сухого прибора, с точностию до 1 сг. Назовем этот вес p. Прибор вполне наполняется водою, затыкается пробочками так, чтобы не осталось ни одного пузырька воздуха, и взвешивается с той же точностию. Получим вес P. $P-p$ покажет кажущийся вес заключающейся в приборе воды; поправим его на взвешивание в воздухе, приложив $e_1\left(P-p-\frac{P-p}{n}\right)$.[1] Полученный истинный вес, деленный на уд. вес воды при температуре наблюдения, даст объем, занимаемый водою, т. е. емкость полного сосуда. Так, например, вышеназванный прибор F пустой весит в воздухе 29.60, наполненный вполне водою, имеющей температуру 17.2°, весит 60.48 г,

[1] Значение объяснено ранее и будет разобрано под особою рубрикою о поправках взвешивания.

следовательно, вес воды = 30.88 г, что соответствует полной емкости сосуда 30.92 куб. см. Отсюда выводим, что воздухоизмещаемость пустого прибора = 46.64 — 30.92 = 15.72 куб. см.

Эта величина может быть принята за постоянную вследствие вышеизложенных причин.

Когда эти величины известны, то должно приступить к определению поправок показаний термометра. Для этого я сравниваю его показания с показаниями нормального термометра по способу, который будет приведен далее. Само собой разумеется, что время от времени должно определять для каждого прибора положение 0°, чтобы по показаниям термометра судить об истинной температуре жидкости, находящейся в приборе. Должно заметить, что в приборах, снабженных термометром, показывающим температуру от 0 до 35° (особенно если в верхней части термометрической трубки нет пустого шарика), положение 0° изменяется весьма медленно и не достигает величин, бóльших 0.2°. Со временем положение 0° становится почти постоянным.

Для всех определений, совершаемых посредством каждого прибора, необходимо нужно точно знать истинный вес прибора. Величину его я определяю для каждого прибора несколько раз и время от времени проверяю. Для одного и того же прибора никогда (даже в течение 4 лет) разные определения не отличались более как на 0.0002, т. е. на ошибку взвешивания, что показывает ничтожность изменений, совершающихся с весом прибора. Само собой разумеется, что для этих, как и для всех других, взвешиваний прибор должен быть тщательно высушен внутри и снаружи. Последовательные промывания водою (иногда со щелочами и кислотами), спиртом и эфиром составляют лучшее средство для высушивания. Определивши кажущийся вес прибора, легко переведем его в истинный, зная воздухоизмещаемость пустого прибора, воздухоизмещаемость гирь и вес 1 куб. см воздуха. Способ поправки на взвешивание в воздухе изложен далее. Для примера привожу определения, сделанные с прибором *A*: в 1859 г. кажущийся вес прибора был = 27.5407, вес 1 куб. см воздуха был = 0.001194, следовательно, истинный вес = 27.5545, потому

что воздухоизмещаемость пустого прибора = 14.90, а воздухоизмещаемость гирь = 3.29. Второе определение с тем же прибором было сделано в марте 1860 г.; кажущийся вес был = 27.5405, истинный вес = 27.5544, потому что вес 1 куб. см воздуха был = 0.001201. Третье определение было сделано в апреле 1863 г.; кажущийся вес был = 27.5401, истинный вес = 27.5546, потому что вес 1 куб. см воздуха был = 0.001233. Дальнейшие примеры считаю излишними.

За определением истинного веса прибора следует определение его емкости.

В этом отношении должно различать емкость прибора до какого-либо определенного деления (большею частию до самого верхнего) и емкость каждого деления трубочки. Первая изменяется с температурою, а вторую можно принять в пределах точности взвешивания за неизменную. Объем жидкости, помещающейся в сосуде, каждый раз определялся через выражение

$$V + ta \pm nb, \qquad \text{(XVI)}$$

где V означает емкость сосуда до определенной черты при 0°, t — температуру наблюдения, a — изменение объема V на каждый градус Ц, n — сумму числа делений трубочки выше (тогда +) или ниже (тогда —) той черты, до которой измерялся объем V, и, наконец, b означает емкость каждого деления трубочки. Следовательно, для определения объема нужно иметь постоянные величины V, a и b.

Величина b, т. е. емкость каждого деления, с легкостью определяется, если выбраны цилиндрические трубочки и они (после того как на них выгравированы деления) прежде припаивания будут калиброваны ртутью, а потом уже припаяны к сосуду. Зная вес p капли ртути, занимающей длину l см,[1] и

[1] Я производил это определение, положив трубку вполне горизонтально на особом стативе (чтоб капля ртути не сбегала во время отчитывания, производимого на краях ее), посредством микроскопа, двигающегося микрометрическим винтом, с оборотом = $\frac{1}{2}$ мм и с кругом, деленным на 250

зная длину m (в сантиметрах) каждого деления, легко найдем емкость каждого деления; она равна $\frac{p \cdot m}{d \cdot l}$, где d означает уд. вес ртути при температуре наблюдения. При 0° $d = 13.596$, при 10° = 13.572, при 20° = 13.547 (вообще для обыкновенной температуры около 13.596 — 0.0024 t).

Точное определение величины b становится практически весьма затруднительным, если трубочки уже припаяны к прибору и предварительно не калиброваны, даже и тогда, если их считать вполне цилиндрическими. Затруднение состоит в том, что тогда нельзя взять длинной ртутной капли и весьма неудобно производить точное определение длины капли, после того как трубочка укреплена горизонтально. Самое укрепление измеряемой трубочки в горизонтальном положении становится тогда весьма затруднительным. Для этой последней цели нужно прибегать к стативу особенного устройства и определять горизонтальность по неподвижности капли. После долгих попыток удается иногда удержать каплю, неподвижно заперев посредством пробочек обе трубочки или ту, в которой производится определение. Дальнейшее совершенно сходно с определением по первому способу. Когда трубочки уже припаяны, то определение емкости каждого деления можно сделать еще следующим, хотя менее точным, но более легким, способом. Прибор должно вполне высушить, взвесить, поместить его в тающий лед (чтобы температура была постоянна), одну из трубочек запереть, а в другую должно осторожно впускать посредством тонкой пипетки каплю воды так, чтобы нижний конец ее приходился еще на разделенной части трубочки. Этого можно достигнуть, приотворяя запертую трубочку или предварительно чуть прикасаясь к прибору и потом давая ему охладиться. Это удается после нескольких попыток; тогда сверху должно снять излишек воды, издали, посредством трубы (чтобы избежать нагревания при приближении) определить число делений, занимаемых столбиком воды, потом отворить трубочку и

частей. Этот прибор был сделан мне Саллероном в 1859 г. для моих капиллярных исследований.

дать воде упасть в прибор, который тогда и должно взвесить вместе с водою. Разность покажет вес воды, следовательно, и объем определенного числа делений и каждого деления.

У первых употребленных мною приборов они были снабжены только одною чертою, приходилось определять емкость каждого миллиметра длины трубки и при каждом определении уставлять ее вертикально. Это представляло и неудобство, и неточности. Все последние приборы снабжены трубочками, предварительно калиброванными и с делениями.

Для определения объема сосуда V лучше всего принимать за такой объем вместительность сосуда до обеих верхних черточек, если обе трубочки имеют деления, потому что чаще всего уровень жидкости находится около верхнего деления. Тогда, очевидно, величина a будет входить со знаком минус. Чтобы определить величину V, т. е. емкость сосуда при 0° до верхней черты, должно наполнить сосуд водою, охладить до 0° и взвесить. Для этих определений была приготовляема дистиллированная вода со всевозможными предосторожностями, она собиралась в колбу из тугоплавкого стекла, где потом и кипятилась в продолжение минут 20. Во время кипения [4] колба закрывалась плотною пробкою и в этом виде была охлаждаема, чтобы иметь воду, не содержащую в растворе воздуха. Вода, содержащая воздух, имеет больший уд. вес, чем чистая вода, и это различие простирается до 0.00003(?). Такою водою должно наполнить прибор и притом не дать возможности воде поглотить воздух. Этого легко достигнуть, погружая одну из трубочек прибора в воду, вытягивая чрез другую трубочку (посредством каучуковой трубки) воздух, и при этом изменять наклонение прибора к горизонту так, чтобы вливающаяся вода собиралась под поверхностию воды, уже находящейся в сосуде. Воду перед наполнением сосуда должно охладить до 0°, чтобы ускорить охлаждение воды в приборе. Когда прибор наполнен водою, его должно поместить в тающий лед или, еще лучше, в снег и, когда вода примет температуру 0°, выбрать пипеткою и бумагою излишек воды так, чтобы уровень воды был немного выше верхней черты. Тогда прибор вполне окружают льдом или

снегом, оставляя только ту часть трубочки, где находится мениск. Тогда должно наблюдать трубою положение мениска, и если оно не изменяется в течение получаса, то вода приняла температуру 0°. Тогда осторожно выбирают излишек воды бумагою. чтобы по возможности пригнать мениск к верхней черте. Когда этого достигли, открытую трубочку должно запереть и определить, против которого деления находится нижняя часть мениска, а также определить высоту его. Объем, занимаемый водою, $= V - b\left(n - \frac{1}{3}q\right)$, где V есть объем до верхней черты, b есть емкость одного деления (должна быть ранее известна), n — число делений от верхнего деления до нижней точки мениска и q — высота мениска, выраженная в долях длины деления (весьма удобно, если длина деления равна 1 мм, а высота мениска определяется катетометром с миллиметрическою шкалою). Этот объем $V - b\left(n - \frac{1}{3}q\right)$ в то же время равен истинному весу d воды, деленному на 0.99988 (уд. вес воды при 0°) или умноженному на 1.00012.

$$V - b\left(n - \frac{1}{3}q\right) = P \cdot 1.00012,$$

следовательно:

$$V = P \cdot 1.00012 + b\left(n - \frac{1}{3}q\right). \qquad \text{(XVII)}$$

Чтобы определить истинный вес воды, прибор вынимают из льда или снега, погружают в теплую воду, по временам открывают пробочку (для того чтобы давление внутри прибора не увеличилось вследствие расширения воды и воздуха), где и оставляют до тех пор, пока прибор не примет температуру воздуха. Тогда прибор обтирают и взвешивают. Таким образом найдется кажущийся вес прибора с водою p.

$$P = p + e\left(c + v - \frac{p}{n}\right) - r, \qquad \text{(XVIII)}$$

где P — истинный вес воды, p — наблюденный кажущийся вес; e — вес 1 куб. см воздуха при взвешивании (об определении его смотри далее); c — воздухоизмещаемость пустого сосуда (ранее известна); v — объем, занимаемый водою во время взвешивания;

$\frac{p}{n}$ — воздухоизмещаемость гирек; r — истинный вес пустого сосуда. Для определения v достаточно в пределах точности наблюдения (потому что v входит в формулу умноженное на e) определить значение $\frac{p-r}{d}$, где d означает уд. вес воды при температуре взвешивания.

Таким образом, предварительно вычисляется P, а потом V по формулам (XVII) и (XVIII). Например (избираю наиболее сложный пример): прибор F с двумя деленными трубочками, положение нижних частей менисков следующее: 19.7 в той трубочке, которая наверху имеет деление 20, а в другой трубочке, у которой наверху стоит деление 50, нижняя часть мениска при делении 47.8:

$$n = 20 - 19.7 + 50 - 47.8 = 0.3 + 2.2 = 2.5.$$

Высота мениска в первой трубочке равна 0.3 деления, а в другой трубочке 0.4 деления; следовательно, q равно 0.7 деления. Так как емкость каждого деления = 0.00204, то

$$b\left(n - \frac{1}{3}q\right) = 0.00204\,(2.5 - 0.2) = 0.0047.$$

Кажущийся вес прибора в воздухе $p = 58.0718$, вес воздуха $e = 0.001185$, истинный вес пустого сосуда 29.6112, температура взвешивания 18.0°, а потому истинный вес

$$P = p + 0.001185\,(15.72 + 28.50 - 7.02) - 29.6112 = 28.5047.$$

А потому объем при 0° до делений 20 и 50

$$V = 28.5047 \cdot 1.00012 + 0.0047 = 28.5128.$$

Теперь остается определить величину изменения емкости прибора на каждый градус Цельзия, т. е. величину a. Для точных определений нельзя руководствоваться прежде известным коэффициентом расширения стекла, потому что этот коэффициент изменчив. В моих приборах коэффициент расширения выходил несколько менее обыкновенного, который должно считать около 0.000026 для обыкновенного натрового стекла, из которого и сделаны мои приборы. В моих приборах выходят числа от 0.000022 до 0.000025.

Определение рассматриваемой величины нельзя было сделать посредством ртути, потому что такие определения требуют, чтобы ртуть была прокипячена в приборе, а это здесь невозможно вследствие того, что термометр назначен только для низких температур и вследствие того, что при сильном нагревании этот ценный прибор легко лопается.

Следовательно, остается одно средство определить изменение объема с температурою посредством воды. Такие определения были бы не только самыми удобными, но и достаточно точными, если бы нам было бы столь же хорошо известно расширение воды, как расширение ртути;[1] к сожалению, показания на этот счет весьма различны, сравнительно с точностию, возможною для нашего времени. Из лучших наблюдений должно было сделать выбор. Я принял в своих определениях таблицу Коппа, а именно:

Температура по Цельзию	Уд. вес воды, принимая воду при 4° за единицу	Температура по Цельзию	Уд. вес воды, принимая воду при 4° за единицу
0°	0.99988	16°	0.99903
1	0.99993	17	0.99887
2	0.99997	18	0.99869
3	0.99999	19	0.99851
4	1.00000	20	0.99831
5	0.99999	21	0.99810
6	0.99997	22	0.99789
7	0.99994	23	0.99766
8	0.99989	24	0.99742
9	0.99983	25	0.99717
10	0.99975	26	0.99691
11	0.99966	27	0.99664
12	0.99956	28	0.99637
13	0.99945	29	0.99608
14	0.99932	30	0.99579
15	0.99918		

[1] Эти определения для температур от 0 до 30° были бы даже точнее, чем определения со ртутью, потому что в этом пределе коэффициент расширения воды меньше, чем ртути.

Считаю необходимым заметить, что во всех своих физико-химических исследованиях я держался этих величин расширения воды. В прошлом году мне сделалась известна статья Миллера,[1] в которой он при установлении веса английского фунта сводит численные определения, сделанные в отношении к воде, делает выбор, интерполирует численные данные по способу наименьших квадратов и находит, что, на основании ныне известных определений, вероятнейшая формула изменения объемов воды есть следующая (справедлива до 25°):

$$\lg V_t = 32.72\,(t - 3.945)^2 - 0.215\,(t - 3.945)^3.$$

По этой формуле объемы определяются значительно различные от данных Коппа:

Температура	По Коппу	По формуле Миллера логарифм	По формуле Миллера число
4°	1.00000	0.0000000	1.00000
14	1.00068	0.0003089	1.00071
24	1.00259	0.0011426	1.00263

Предпочесть вывод Миллера выводам Коппа я не мог, потому что в результатах первого приняты и числа Пьера, наблюдения которого, как я не раз мог убедиться сам, менее заслуживают доверия, чем числа Коппа. Так как погрешность всех этих определений довольно велика, то без дальнейшей проверки нельзя было одних чисел предпочесть другим иначе, как опираясь на доверие к наблюдателю. Оттого я оставил у себя цифры Коппа. Но, окончив и сверяя свои результаты, я прихожу к заключению о том, что данные Коппа менее вероятны, чем вывод Миллера. К сожалению, теперь уже весьма затруднительно сделать во всей работе надлежащие исправления, но они, впрочем, могут быть сделаны с результатами, т. е. без переделки всей работы, как я вскоре покажу, а теперь приведу факты, показавшие мне, что вывод Миллера более достоверен, чем Коппа.

---

[1] W. H. Miller. Phil. Trans., *3*, 1856.

Уже было упомянуто, что для моих приборов, употребляя числа Коппа, получались коэффициенты расширения от 0.000022 до 0.000025. Вот примеры: прибор D. Емкость при 0° до верхней черты 25.5432 куб. см; емкость при 15.17° Ц определена из следующих данных: исправленный вес воды при $n-\frac{1}{3}q=1.7$ деления был $=25.5292$ г; емкость при 28.56° определена по данным: $P=25.4612$ при $n-\frac{1}{3}q=2.3$ деления. Для этого прибора b, т. е. емкость одного деления $=0.00044$ куб. см. Отсюда по данным Коппа находим:

$$\text{объем при } 15.17° = \frac{25.5292}{0.99915} + 0.0007 = 25.5516;$$

$$\text{объем при } 28.56° = \frac{25.4612}{0.99621} + 0.0010 = 25.5591.$$

Отсюда определяем, что изменение объема всего сосуда на 1° Ц

$$\text{от 0 до } 15° = 0.000554;$$

$$\text{от 15 до } 28° = 0.000557.$$

А по этим данным находим, что коэффициент расширения

$$\text{от 0 до } 15° = \frac{0.000554}{25.54} = 0.0000217;$$

$$\text{от 15 до } 28° = \frac{0.000557}{25.54} = 0.0000218,$$

с наибольшею погрешностию 0.0000016.

Точно так же найдем коэффициент расширения других приборов, а именно для прибора C—0.0000232, для прибора E—0.0000249, для прибора H—0.0000235, и т. д.

Если теперь вместо данных Коппа поставим данные Миллера, то получим другие коэффициенты расширения. Если по данным Коппа v есть объем воды при 15°, а по данным Миллера он равен $v+m$, то коэффициент расширения получится:

по Коппу

$$\frac{P\cdot v - V_0}{t\cdot V_0};$$

по Миллеру

$$\frac{P\cdot(v+m)-V_0\cdot}{t\cdot V_0}$$

Разность обоих $=\frac{Pm}{t\cdot V_0}$ или $=\frac{m}{t}$.

По Коппу при $t=15^\circ$ $v=1.00082$, по Миллеру 1.000854; следовательно, $m=0.000034$, а потому для 15° коэффициент расширения увеличится для каждого прибора на 0.0000023 и тогда будет гораздо ближе к коэффициенту расширения стекла, находимому по расширению ртути.

Впрочем, эта поправка имеет совершенно одинаковое значение для всех полученных мною данных, а потому может быть введена прямо в результаты. Замечу теперь только, что точные данные об расширении воды имеют столь важное значение для многих физических исследований, что желательно сколь возможно скорее иметь более совершенное исследование об этом предмете, чем те, которые имеются до сих пор. Если дозволит время и обстоятельства, я займусь вскоре этим предметом, который при всей кажущейся простоте представляет огромные трудности.

Изменения объема V с температурою удобнее выражать посредством увеличения всего объема, а не 1 см. Для этого нужно определить объем сосуда при разных температурах; если V есть объем при 0°, а V_t — объем при температуре t, то

$$a=\frac{V_t-V}{t}.$$

В пределах точности, возможной для наблюдений этого рода, величина a неизменна. Различные определения дают числа, изменяющиеся неправильно, а потому для определения более вероятной величины должно брать среднее из многих определений. Для каждого из приборов я определял величину a, по крайней мере, четыре раза и именно более всего при t от 15 до 20°, потому что большинство определений производилось при этих температурах. Для каждого прибора были производимы определения и при температурах около 30°. Замечательно, что эти последние

определения при всей тщательности наблюдения давали *обыкновенно* величины *a*, немного меньшие, чем определения при обыкновенной температуре, что должно приписать неточности таблиц для расширения воды; потому что во всех известных случаях с увеличением температуры коэффициент расширения увеличивается, а не уменьшается.

Первое определение величины V_t производилось обыкновенно тотчас после вышеописанного определения величины V и по способу, вполне с ним сходному. Прибор после взвешивания, которым кончается определение V, помещался в большой сосуд с водою, долго стоявшею при комнатной температуре. Я старался лучше иметь ванну более теплую, чем окружающий воздух, чем более холодную; потому что более теплая вода сжимается при взвешивании, отчего из прибора не так легко происходит выделение водяных паров и потеря от этой причины уменьшается. Прибор должно погружать в ванну так, чтобы и бо́льшая часть трубочек находилась в воде, но чтобы мениск можно было видеть поверх края сосуда; оттого сосуд должен быть до краев наполнен водою. Чтобы по возможности предохранить ванну от потери и поглощения теплоты, я окутывал ванну шерстяною материей. В ванну помещался чувствительный термометр, разумеется сличенный с нормальным, как и термометр прибора. Когда оба термометра показывали почти одну температуру, тогда из-под пробки вынимался излишек воды, а также часть воды из трубочки; шарик, находящийся над трубочкою, высушивался внутри бумагою, пробка запиралась, и тогда начиналось настоящее определение. Волосок трубы устанавливался на нижнюю точку мениска, чтобы заметить, изменяется ли температура прибора или остается постоянною. Если температура ванны только на доли градуса отличается от температуры окружающего воздуха и если температура этого последнего не подвергается быстрым переменам, то легко иметь большую ванну, не изменяющую своей температуры даже на $\frac{2^\circ}{100}$ в течение часа, или полуторых, если только ванна окружена худым проводником и *наблюдатель находится от нее вдали*. Приближение (без прикосновения) наблюдателя при моей металлической ванне,

вмещающей около 10 л воды, изменяет в течение 10 минут температуру ее, по крайней мере, на 0.08°; при стеклянной ванне, вмещающей около 5 л, даже окруженной шерстяною материей, в течение минут десяти происходит изменение, даже большее 0.1°; а потому для более точных наблюдений необходимо удаление наблюдателя и увеличение объема ванны, назначаемой для обыкновенных температур. Когда положение мениска в трубочке установится, т. е. в течение минут двух или трех, мениск заметно не передвигается, тогда необходимо, прежде чем начать отчитывание, наблюсти температуру ванны и температуру прибора по термометрам и только тогда начать отчитывание, когда обе эти температуры различаются не более как на две или три сотых градуса. Иногда кажущееся постоянство в мениске происходит оттого, что переход теплоты изменяется; например, если первоначально прибор нагревался от ванны (температура ванны была выше температуры прибора), а потом от понижения температуры ванны, и тогда, когда оно начинает распространяться на прибор, настает в нем кажущееся постоянство температуры. Тогда разные слои жидкости в приборе имеют разную температуру, и точных определений при этом производить нельзя, а потому об постоянстве температуры жидкостей должно судить по постоянству трех признаков: стояния мениска, по термометру прибора и по термометру ванны. Достигнуть совершенной одинаковости показаний обоих термометров невозможно, потому что окончательное уравнение температуры происходит чрезвычайно медленно и, ожидая его, должно продлить опыт, что сопряжено со случайностями, тем более, что температура самой ванны не вполне постоянна. Чтобы соединить практическое удобство с точностию, я поступал следующим образом. При погружении прибора в ванну всегда наблюдалось, чтобы температура прибора была немногим *ниже* температуры ванны и отчитывание производилось тогда, когда мениск становился постоянным и когда показание термометра прибора было *ниже* показания термометра в ванне. Мениск становится постоянным уже тогда, когда различие температур не превышает 0.04°. При таком различии передача тепла чрезвычайно

медленна, так что в течение минуты (а это время достаточно для отчитывания) не происходит перемены уровня даже для безводного спирта, имеющего большой коэффициент расширения, а тем более для воды.

Отчитывание состоит в определении: 1) расстояния нижней части мениска от верхней черты, выраженного в делениях трубочки; 2) высоты мениска, выраженной в тех же долях, и 3) в отчитывании термометра при приборе. Показания термометра ванны хотя и записывались, но не служили для определения; они необходимы только для суждения о постоянстве температуры.

Очевидно, что

$$V_t = \frac{P}{d} + b\left(n - \frac{1}{3}q\right),$$

где означения те же, что и в формуле (XVII), и где d означает уд. вес воды при исправленной температуре наблюдения. Истинный вес воды, заключающейся в приборе, P, определялся по формуле (XVIII), только v определялось, конечно, по выражению

$$v = \frac{P - r}{d} d',$$

где d' есть уд. вес воды при температуре взвешивания, а d — при температуре наблюдения.

Для определения V_t при температуре около 30° употреблялись те же самые приемы, как и для обыкновенных температур, только ванна бралась еще бо́льшая и, вследствие еще меньших шансов на постоянство ванны, допускалось различие в показаниях термометров = 0.1°; но при этом, конечно, наблюдалось, чтобы мениск был постоянен. Этот момент настает довольно скоро после погружения в ванну и его не должно пропустить, потому что иначе температура ванны будет ниже температуры прибора и тогда уже нельзя иметь данных, параллельных с теми, которые получаются при обыкновенной температуре. Если случайно момент постоянства мениска при низшей температуре прибора будет пропущен, то прибор должно вынуть, дать ему чуть охладиться и потом снова погрузить в ванну.

Чтобы показать, до чего достигают различия в определениях объемов, производимых таким образом, привожу результаты шести определений, сделанных над прибором B. В 1859 г. для этого прибора было определено:

Изменение	объема	на	каждый	1° Ц от 0 до 15°;	a = 0.000641
»	»	»	»	15 до 30	530
»	»	»	»	0 » 20	536
»	»	»	»	20 » 30	527

В 1863 г., когда с прибором B получались для безводного спирта данные, не вполне согласные с другими, и когда я полагал, что это происходит от какой-либо неточности в определении величины a этого прибора, были сделаны два новых определения:

Изменение	объема	на	1° Ц от 0 до 15°;	a = 0.000533
»	»	»	15 » 20	509

А потому значение a получается в пределах точности то же, что и по первым четырем определениям. Среднее = 0.000529.

Самые большие различия в определении a получились для прибора F, имеющего объем при 0° = 28.5128, а именно от 0.000653 до a = 0.000713. Принято среднее из четырех определений a = = 0.000668. Здесь произошли столь большие разности оттого, что трубочки были широки, деления на них длинны и приходилось отчитывать на двух трубочках; следовательно, ошибка в объеме в два раза более, чем при отчитывании на одной трубке.

Неточности в определении величины a оказывают свое влияние для температур между 0° и обыкновенною температурою и для температур выше обыкновенной. Для 0° и для обыкновенной температуры они ничтожны, потому что уд. вес при 0° можно отнести к воде при 0°, а потом перевести к воде при 4°, зная уд. вес воды при 0°; то же относится и к обыкновенной температуре; а как определение веса воды, помещающейся в приборе, именно и производилось при 0° и при обыкновенной температуре, то, деля вес вещества, помещавшегося в сосуде, на вес воды,

в нем помещающейся при той же $t°$, мы бы получили точный уд. вес тела при $t°$, отнесенный к воде при $t°$, а умножая его на D_t (уд. вес воды при $t°$, принимая воду при 4° за единицу), получили бы уд. вес тела при $t°$, отнесенной к воде при 4°.

Ту же самую величину мы получали, деля полученный вес жидкости на объем $V_t = V + at$. По первому способу уд. вес S при температуре $t°$

$$S = \frac{P}{Q} D_t,$$

где P — вес жидкости, Q — вес воды при $t°$ и D_t — уд. вес воды; а по второму

$$S = \frac{P}{V + at} = \frac{P}{V_1} = \frac{P}{\frac{Q}{D_t}} = \frac{P}{Q} D_t.$$

А потому в определениях при 0° и обыкновенной температуре не заключается ошибки, находящейся в a, и если заключается постоянная ошибка в этих и всех других определениях, то только вследствие неточного знания уд. веса воды при разных температурах. А как все наши дальнейшие выводы из определения уд. весов различных смесей спирта с водою совершенно одинаково зависят от этого определения уд. веса воды, то указанная неточность и не должна иметь влияния на ту законность, для содействия к открытию которой и был предпринят наш труд. Если когда-нибудь будут известны точные величины D'_t уд. весов воды, то все мои данные для уд. весов можно легко поправить, разделяя на D_t (уд. веса, приведенные на стр. 76) и умножая на D'_t.

Так как нет возможности привести все численные данные, относящиеся до каждого определения уд. веса, а необходимо дать, кроме полного описания способов, численные данные, которые легли в основание определений, то я и привожу почти при каждом определении уд. веса указание на тот прибор, в котором было сделано определение, а здесь привожу все те постоянные величины, которые служили для вычисления уд. весов при всех моих определениях.

Для каждого прибора были определены по вышеописанным способам: 1) воздухоизмещаемость всего прибора, предполагая его вполне наполненным жидкостью; 2) воздухоизмещаемость пустого прибора, т. е. то число куб. сантиметров, которое занимают масса прибора и заключенный в нем (в термометре и пробках) воздух; 3) истинный вес пустого прибора, определенный по способу, указанному на стр. 69; 4) емкость прибора до верхней черты при 0°, выраженная в куб. сантиметрах и определенная по способу стр. 74; 5) изменение этого объема на 1° Ц, или та величина, которая на предыдущих страницах называлась *a*; 6) емкость одного деления трубочки, или та величина, которая названа нами *b*. Наконец, для каждого прибора указываем 7) поправку показаний термометра для перевода их к истинной температуре. В конце главы будет описан способ, употребленный для этого.

Прибор А

Сделан Гейсслером в Бонне в 1859 г.; на трубочке только одна черта, и при наблюдениях определялось катетометром расстояние (в миллиметрах) нижней части мениска от черты. Термометр от 3 до +39°. Этот прибор я употреблял только в начале работы, также как и прибор В. Для этого прибора, приноровленного к определению при обыкновенной температуре, были определены следующие постоянные величины:

Воздухоизмещаемость полного прибора	= 33.29	куб.	см
» пустого »	= 14.90	»	»
Истинный вес » »	= 27.5545 г		
Емкость при 0° Ц до черты	= 18.3136	куб.	см
Изменение ее на 1° Ц	= 0.000400	»	»
Емкость 1 мм трубочки	= 0.002131	»	»

Поправка термометра

	1859 г.	1860 г.	1863 г.
При 0°	—0.08	—0.11	—0.28
» 95	—0.07	—0.11	—0.28
» 30	—0.05	—0.08	—0.25

Прибор В

Те же замечания, что и для прибора А.

Воздухоизмещаемость полного прибора	= 37.83	куб.	см
» пустого »	= 14.81	»	»
Истинный вес » »	= 31.3498	г	
Емкость при 0° Ц до черты	= 22.3895	куб.	см
Изменения ее на 1° Ц	= 0.000529	»	»
Емкость 1 мм трубочки	= 0.001726	»	»

Поправка термометра

	1859 г.	1860 г.	1863 г., март	1863 г., апрель
При 0°	—0.15	—0.19	—0.33	—0.33
» 15	—0.16	—0.20	—0.33	—0.33
» 30	—0.14	—0.19	—	—

Прибор С

Сделан Гейсслером в Бонне в 1863 г., деления — на одной из трубочек, их 30, длина каждого деления 1 мм, термометр от —5 до +32°.

Воздухоизмещаемость полного прибора	= 27.11	куб.	см
» пустого »	= 11.00	»	»
Истинный вес » »	= 22.7533	г	
Емкость при 0° Ц до верхней черты	= 16.0477	куб.	см
Изменения ее на 1° Ц	= 0.000372	»	»
Емкость одного деления	= 0.00106	»	»

Поправка термометра

	1863 г., июнь	1864 г., март
При 0°	—0.03	—0.15
» 15	—0.04	—0.16
» 30	—0.04	—0.16

Прибор D.

Тогда же получен и те же признаки. Только термометр от —8 до +39°; каждый градус, как во всех предыдущих, делен на 5 частей.

Воздухоизмещаемость полного прибора	= 39.94	куб. см
» пустого »	= 13.52	» »
Истинный вес » »	= 27.7602	г
Емкость при 0° Ц до верхней черты	= 25.5432	куб. см
Изменения ее на 1° Ц	= 0.000555	» »
Емкость одного деления	= 0.00044	» »

Поправка термометра

	1863 г., июнь	1864 г., март
При 0°	+0.02	—0.10
» 15	+0.02	—0.10
» 30	+0.02	—0.10

Прибор E

Тогда же получен. На трубочке 40 делений, длиною в 1 мм; термометр от 5 до +31°; каждый градус делен на 10 частей.

Воздухоизмещаемость полного прибора	= 59.50	куб. см
» пустого »	= 16.43	» »
Истинный вес » »	= 38.6197	г
Емкость при 0° Ц до верхней черты	= 42.1878	куб. см
Изменение ее на 1° Ц	= 0.001051	» »
Емкость одного деления	= 0.000435	» »

Поправка термометра

	1863 г., июнь	1863 г., декабрь	1864 г., март
При 0°	—0.04	—0.82	—0.11
» 15	—0.04	—0.82	—0.11
» 30	—0.04	—0.82	—0.11

Прибор F

Сделан Гейсслером в С.-Петербурге в начале 1864 г., обе трубочки с 20 делениями, длина 20 делений 35 мм; термометр от —27 до +35°; каждый градус разделен на 5 частей. Этот прибор служил главным образом для определений при низких температурах.

Воздухоизмещаемость полного прибора	= 46.64	куб. см
» пустого »	= 15.72	» »
Истинный вес » »	= 29.6112	г
Емкость при 0° Ц до верхних черт	= 28.5128	куб. см
Изменения ее на 1° Ц	= 0.000668	» »
Емкость одного деления	= 0.00204	» »

Поправка термометра

При —0°	—0.21
» —20	—0.27 (?)
» +20	—0.19

Прибор G

Сделан около того же времени; имеет две трубочки, каждая с 20 делениями, длина 20 делений 35 мм; термометр от —10 до +100°; длина каждого градуса 1.6 мм, градусы разделены пополам; этот прибор служил только для немногих определений уд. веса спирта при высших температурах.

Воздухоизмещаемость полного прибора	= 49.93	куб. см
» пустого »	= 18.30	» »
Истинный вес »	= 29.8903	г
Емкость при 0° Ц до верхней черты	= 30.0537	куб. см
Изменение ее на 1° Ц (определено при 100°)	= 0.000765	» »
Емкость одного деления	= 0.00204	» »

Поправка термометра

При 0°	— 0.15
» 20	— 0.05
» 50	+ 0.15
»100	+ 0.25

Я имею, кроме того, другие приборы, но они не были употреблены для предлагаемой работы. Для точнейших определений преимущественно были употребляемы приборы D и E.

Способ определения уд. веса посредством вышеописанных приборов. При определениях уд. веса различных химических соединений представляются часто затруднения, на первый взгляд маловажные, но в сущности оказывающие большое влияние на точность результатов. Главными препятствиями, затрудняющими точное определение уд. весов, служат: 1) способность очень многих тел поглощать влажность воздуха; такое свойство имеет, например, безводный спирт и спирты, содержащие мало воды; 2) способность многих тел растворять в себе воздух, причем уд. вес, конечно, изменяется; крепкие спирты обладают этой способностью в сильной степени; 3) значительная потеря от испарения. Эта причина оказывает особенно резкое влияние при определении смесей не одинаково летучих тел, как например смесей воды и спирта; 4) окисляемость многих соединений в прикосновении с кислородом воздуха, что, впрочем, не имеет места при определении уд. веса смесей спирта с водою; 5) трудность получения постоянных температур.

Для устранения этих причин неточностей необходимее всего делать определения возможно быстро и по возможности устранять доступ воздуха, по крайней мере новых его количеств. Во время самого наполнения прибора должно употреблять все предосторожности; так, например, безводный спирт достаточно только один раз перелить из одного сосуда в другой в воздухе, чтобы уд. вес его увеличился на 0.0006 и даже гораздо более. Достаточно оставить безводный спирт в течение $\frac{1}{4}$ часа в прикосновении с влажным воздухом, чтобы его уд. вес увеличился еще на бо́льшую величину.

Манипуляции, предшествующие определению уд. весов, состояли в следующем.

Прибор промывался и вполне высушивался внутри. При моих приборах это делается очень легко. В одну из трубочек вместо

пробки вставляется пришлифованный конец коленчатой трубочки, а на другую трубочку прибора надевается конец каучуковой трубки. Открытый конец приставленной стеклянной трубки погружается в жидкость, назначаемую для промывания, а из каучуковой трубки высасывается воздух, что и заставляет втекать жидкость в прибор. Когда нальется желаемое количество жидкости, тогда отнимаются стеклянная и каучуковая трубки, прибор запирается и взбалтывается. При исследовании спиртов употряблялось промывание водою, спиртом и эфиром. Когда прибор промыт этим последним, то его легко высушить. Для этого на одну из трубочек прибора надевается каучуковая трубка, другой конец которой идет к трубке с хлористым кальцием и к обыкновенному меху, употребляемому для работы со стеклом. Внутри каучуковой трубки положена вата, для того чтобы ток воздуха не унес в прибор пыли. Несколько качаний меха продувают весь эфир из прибора. Окончательное удаление паров эфира легко заметить по прекращению эфирного запаха того воздуха, который выходит из свободной трубочки прибора. Иногда случается, что капли эфира долго остаются в нижних частях прибора, тогда к этой части прибора прикладывают руку, эфир испаряется и уносится током воздуха. Промывание и высушивание кончаются минуты в 2 или в 3. Высушенный прибор, конечно, тотчас запирается пробками.

Вслед за тем прибор наполнялся жидкостию, которая предварительно, по возможности, лишена воздуха. Для того чтобы при этом наполнении не произошло поглощения влажности и уменьшилось испарение, переливание производилось из запертых сосудов следующим образом. В стклянку, содержащую спирт, вставляется по возможности скоро пробка, в которую вправлены трубочка с хлористым кальцием и коленчатая трубка. Конец ее, погружаемый в сосуд, должен быть длинный, так чтобы погружался в жидкость. Другой конец ее над пробкой загнут и пришлифован к отверстию одной из трубочек прибора. Эта изогнутая трубка предварительно высушивается. Когда пробка с обеими трубками вставлена, тогда на пришлифованный конец колен-

чатой трубки прикрепляется прибор посредством одной из своих трубочек. Ранее того на другую трубочку прибора надевается каучуковая трубка, кончающаяся хлорокальциевою трубкою. Вытягивая воздух из последней, т. е. разрежая его в приборе, легко заставить жидкость из стклянки переливаться в прибор. Изменяя наклонение оси прибора к горизонту по мере накопления жидкости и соразмеряя быстроту втекания жидкости, легко достигнуть того, что она не будет вливаться в прибор струею и чрез то не будет приходить в прикосновение с большой массой воздуха. Когда для определения уд. веса бралась смесь спирта с водою, тогда переливание жидкости из стклянки в прибор производилось не через вытягивание воздуха из прибора, а обратно, чрез сгущение воздуха вдуванием его в стклянку. Так поступал я для того, чтобы иметь меньшую потерю от испарения спирта. Таким образом, переливание производилось в сухой атмосфере, при ограниченном доступе сухого воздуха, и жидкость бралась из нижних слоев стклянки. При наполнении, конечно, наблюдалось, чтобы в приборе не осталось больших пузырьков воздуха, что легко достигается при некотором навыке. Как только жидкость наполнила прибор, снимают каучук с одной из трубочек, запирают этот конец пробкой и тогда отделяют этот прибор от коленчатой трубки и запирают другую трубочку пробкой. Если предназначалось производить определения при 0°, то жидкость в стклянке предварительно была охлаждаема.

Самое определение уд. весов должно начинать соблюдением того условия, чтобы жидкость совершенно наполняла прибор, т. е. чтобы ниже черточек прибора не оставалось пузырьков воздуха. Если употреблялся прибор с одною разделенною трубочкою, то необходимо наблюдать, чтобы под пробкою другой трубочки не осталось пузырька воздуха. Если он там находится, то открывают пробку, наклоняют сосуд так, чтобы жидкость дошла до краев трубочки, и тогда запирают пробкою. При слабых спиртах, в особенности начиная с 40%-го спирта, часто остаются внутри прибора мелкие пузырьки воздуха, которые со временем скопляются в верхних частях прибора; их должно

своевременно удалить. Когда прибор таким образом наполнен, его должно подогревать или охлаждать до температуры ванны. Вследствие причин, объясненных выше, я постоянно наблюдал однообразные условия: прибор при погружении в ванну имел низшую температуру, чем температура ванны. Когда определения производились при 0°, тогда предварительное охлаждение ниже 0° производилось посредством смеси льда или снега с солью или вовсе не производилось предварительного охлаждения, потому что ванна из льда очень длительна.

Определения уд. весов производились преимущественно при 0°, при обыкновенной температуре и при температурах около 10, 20 и 30°. Для безводного спирта и для спиртов, представляющих наибольшее сжатие, деланы были определения и при низких температурах, а именно около —20 и —10°. Для безводного спирта было сделано несколько определений при температурах от 30 до 75°. Для температур между 0 и 75° служили большие водяные ванны соответственных температур. Ванна каждый раз окружалась худыми проводниками тепла. Для температур выше 25 и ниже 15° употреблялась большая ванна, вмещающая около 25 л воды, чтобы через увеличение количества воды по возможности замедлить перемену температуры. При температурах, весьма отличных от обыкновенных, в течение тех 10—15 минут, когда прибор находился в ванне, температура ее менялась не более как на 0.5°. Для определений при 0° употреблялся лед или снег. Для температур ниже 0° употреблялась большая ванна из смеси льда или снега с солью. Впрочем, такая ванна не дает достаточно равномерного охлаждения, и потому определения при этих температурах содержат в себе ошибку, по крайней мере, на 0.5°.

Ванны каждый раз наполнялись до самого верха, и прибор укреплялся в середине ванны так, чтобы бо́льшая часть трубочек была погружена в ванну. Тотчас около него укреплялся термометр ванны и притом так, чтобы его шарик был около средины прибора. Перед погружением прибора ванна перемешивалась, а для ванн непостоянных перемешивание производилось и во время самого определения. Если определения производились при

температуре отличной от обыкновенной, то около термометра прибора укреплялся третий термометр, необходимый для поправки температуры наблюдения, как о том сказано будет далее в статье об определении температуры.

Когда термометр прибора покажет температуру, очень близкую к температуре ванны (а именно низшую), тогда вынимается пробка из разделенной трубочки, тонкою пипеткою выбирается излишек жидкости, пропускною бумагою снимается слой жидкости, приставший внутри к верхним частям трубочки, и уровень жидкости доводится до такого положения, чтобы мениск находился между делениями трубочки. Заперев пробку (которая обтирается), должно перейти к трубе и посредством ее следить за прибором. Я следовал при этом обыкновенно следующему порядку: сперва отчитывал и записывал температуру ванны, потом температуру прибора и тогда наводил микрометрическим винтом нить трубы на нижнюю часть мениска, закрепив трубу нажимным винтом катетометра. Тогда легко было замечать, остается ли мениск неподвижным или поднимается вверх. Если уже началось опускание мениска, то я вынимал прибор и немного охлаждал его, а потом начинал определение снова. Если замечалось повышение мениска, то следил за ним, двигая микрометрический винт катетометра, пока мениск не устанавливался неподвижно в течение примерно полуминуты. Этот момент не должно упускать. Немедленно следует записать положение нижней точки мениска, отчитать показания термометра прибора и потом снова навести трубу на мениск и определить высоту его в долях делений трубочки. Во время этих манипуляций мениск не меняет своего положения, если только надлежащий момент не пропущен: это происходит оттого, что тогда совершается последняя передача тепла *от ванны прибору*. В этот момент температура прибора на 0.02° (при обыкновенной температуре), 0.05° (при температурах, отличающихся от обыкновенных) ниже температуры ванны. Когда определены вышеназванные показания, прибор должно вынуть и, если температура ванны отлична от обыкновенной, погрузить в другую ванну, чтобы привести

к обыкновенной температуре. Если первая ванна была холодная, то должно приотворять пробку трубочки с делениями, чтобы дать выход расширяющемуся воздуху. Когда прибор примет температуру воздуха весов, его должно вынуть из ванны, тщательно обтереть и поместить под колпаком весов. Никогда не должно взвешивать до тех пор, пока температура прибора не сравнялась (с разностию на 0.5°) с температурою весов, потому что иначе нельзя производить точного взвешивания, т. е. нельзя уравновесить прибор гирями, потому что прибор ежеминутно изменяется в кажущемся весе от изменения температуры воздуха, который он вытесняет. Сравнение показаний термометров при приборе и при весах дает возможность легко наблюдать вышеизложенные условия. Когда температуры сравняются, должно приступить немедля к взвешиванию.

По данным, наблюденным в ванне (а именно по температуре прибора и по объему, высоте и положению мениска), вычисляется объем так, как указано на стр. 71. Остается знать вес жидкости, чтобы определить уд. вес при температуре наблюдения.

Об взвешивании. Для всех моих взвешиваний в предлагаемой работе употреблены были весы, сделанные в 1859 г. Саллероном, в Париже. Они отличаются простотою устройства при чувствительности. Чашки их на крючках, а не на призмах, длина коромысла 40 см, длина стрелки 25 см. При нагрузке от 100—200 г на каждую чашку они показывают отклонение, равное 2 делениям при перевесе 0.0005. При нагрузке менее 100 на каждой чашке 1 мг перевеса заметен по отклонению на 5 делений, так что при обыкновенных взвешиваниях моих приборов чувствительность весов должно считать равною 0.1 мг. При многократном взвешивании одного и того же предмета, после поправки на взвешивание в воздух, никогда не замечалось разности более 0.0002, что показывает значительное достоинство устройства весов. Мне не раз приходилось испытывать весы, снабженные боковыми призмами, одинаково чувствительные с моими весами и даже более чувствительные, и ни одни не давали результатов, более согласных при многократном повторении, чем на 0.0002.

Правда, что для этих весов я производил отчитывания простыми глазами и находясь около весов, а при моих весах я производил отчитывания трубою, но все-таки замечаемые различия весьма велики, противу ожидания. Их должно приписать неодинаковости положения боковых призм или крючков при разных взвешиваниях. Опуская призмы на место, механизм весов обыкновенно не ставит их на совершенно одно и то же место, чем легко и объясняются замечаемые различия. В моих весах при остановке только закрепляется коромысло против качаний, а чашки не поднимаются. Это не вредит весам, потому что чашки весьма легки и висят на тонких платиновых проволоках. Для устранения колебания под ними приделаны вращающиеся кисточки, осторожное прикосновение которых и останавливает колебания.

При каждом взвешивании, когда уклонение стрелки не было более одного или двух делений, я удалялся от весов и наблюдал показание стрелки трубою. Нагрузка менее 1 сг производилась крючком, весящим 0.01 г. Через перемену положения крючка определялись малые разности веса. Я употреблял этот способ потому, что им скорее достигается конечный результат, чем способом качаний, когда требуемая точность находится вполне в пределе чувствительности весов. Мои весы ясно показывают 0.1 мг. Способом качания и повторенных взвешиваний я бы мог определить и меньшую долю веса, но не стремился этого сделать, потому что во всех остальных частях определений (например, в отчитывании объемов и температур) была допущена ошибка, по крайней мере соответствующая 0.1 мг, и еще потому, что различные взвешивания одного и того же предмета часто различались на 0.1 мг. Положив крайним пределом точности взвешивания 0.1 мг, я направил главное усилие на то, чтобы до этой степени чувствительности иметь, по возможности, вполне точные результаты. Чтобы достигнуть этого, я обратил особое внимание на: 1) проверку разновесок; 2) способ взвешивания и 3) поправку взвешивания относительно безвоздушного пространства.

Механик Саллерон в Париже, доставил мне, по особому заказу, разновески, тщательно проверенные им с нормальными па-

рижскими разновесами. Я просил его не золотить разновесы, потому что мало надеялся на позолоту при частом употреблении. До грамма разновес был латунный, один грамм — платиновый, особенно сличенный с оригинальным граммом (не знаю, впрочем, каким). Он-то и служил мне для проверки. Доли грамма до 0.01— из платины. Прежде всего я определил уд. веса моих гирь при температуре около 20° Ц. Гиря в 1 г имела уд. вес 8.278; первая гиря в 2 г 8.283; другая гиря в 2 г того же уд. веса 8.283; гиря в 5 г 8.289; в 10 г одна 8.270, другая 8.273; гиря в 20 г 8.283; в 50 г 8.271. Из этого можно было заключить, что больших пустот нет. Ошибка в наблюдении не превышала 0.008; разность в уд. весе, конечно, зависит от обработки. Так как объем наибольшей гири в 50 г не более 6.06 куб. см, и так как вес такого количества воздуха около 0.0072 г, то разность, замеченная в уд. весе, не имеет влияния на вес в пределе чувствительности моих весов, а потому я принял уд. вес моих латунных гирь за $n = 8.275$ (среднее из всех пропорционально массе). Уд. вес платиновых гирек я считал для круглости счета за 20, хотя в действительности он больше, но так удобнее считать и ошибки нет. По этим данным составилась таблица:

Гиря	Воздухоизмещаемость $\frac{p}{n}$	Гиря	Воздухоизмещаемость $\frac{p}{n}$
1	0.1208	6	0.7251
2	0.2417	7	0.8459
3	0.3625	8	0.9668
4	0.4834	9	1.0876
5	0.6042		

Поэтому каждый раз легко было определить воздухоизмещаемость гирь. Например, получен вес 75.3978, воздухоизмещаемость гирь:

Для	70	8.459
»	5	0.604
»	0.39	0.020
		9.08 куб. см

Когда определены были уд. веса, должно было сравнить гири, что я и сделал в Гейдельберге в 1860 г. Сперва, исходя из пла-

тинового грамма, я сравнил способом двойного взвешивания и счета отклонений стрелки при колебаниях этот грамм с суммою всех низших гирек (0.5, 0.2, 0.1, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01, 0.01 и 0.01) и нашел, что разность не достигает (среднее из трех взвешиваний) 0.00008, что соответствует отклонению на 0.9 деления (весы были пред опытом установлены на наибольшую чувствительность). Мелкие гири были тяжелее грамма. Продолжая так же с подразделениями, я дошел до того, что определил в гирьке 0.2 перевес = 0.00005. С возможною тщательностию я старался снять этот излишек. После новой проверки оказалось, что мне удалось снять этот перевес почти совершенно верно. В прочих гирях чувствительной погрешности я не открыл. Сличив еще раз грамм с суммою всех мелких гирь, я определил разность в весе столь малую, что она едва оказывалась на моих весах. Должно быть, я чуть-чуть перепилил гирю 0.2. Я не стремился до большей точности и потому не определял погрешностей в мелких гирях. Сумма погрешностей всех мелких гирь не будет никак достигать 0.00005. Тогда я проверил граммовую латунную гирю, — она оказалась тяжелее платинового грамма на 0.00010, а по различию воздухоизмещаемостей должна быть тяжелее на 0.00009, следовательно, была верна в пределе точности. 2-граммовые гири тоже оказались с погрешностию, впадающею в предел чувствительности. 5-граммовая и 10-граммовая гири обе были тяжелее надлежащего около 0.0001. Я старался снять приблизительно это количество (делавши пробы на другой гире) и в гире 5-граммовой успел сделать, а в гире 10-граммовой снял более, но она стала легче надлежащей менее чем на 0.0001, по четырем определениям на 0.00005, но такие разности при обыкновенных взвешиваниях неощутимы. Гиря 20-граммовая оказалась совершенно верною. Гиря 50-граммовая была тяжелее суммы всех гирь на 0.00038. Я снял излишек, но она осталась еще чуть тяжелее всех остальных гирь. Боясь сделать ту же ошибку, что и при гире в 10 г, я оставил ее с этим перевесом, который определил из трех взвешиваний = 0.00026; следовательно, вся поправка в гире 50-граммовой = — 0.0002. Каждый раз, когда

употреблялась эта гиря, отнималось от отчитываемого веса 0.0002 г. Таким образом, я принял веса моих гирь за норму и хотя осталась погрешнось в гирях, но она не превосходила ни при одной комбинации 0.0001 г.

Когда в 1863 г. я начал свои исследования спиртов и хотел вновь проверить гири, то оказалось, что мои весы в нынешнем их состоянии уже не столь чувствительны, а именно, уставив их на наибольшую чувствительность, они при перевесе 0.0003 давали отклонение только на 1.8 деления, тогда как новые они давали при этом отклонение более 3 делений, при нагрузке до 5 г. При этой чувствительности оказалось, что, несмотря на то, что на некоторых гирях явились малые пятнышки окиси и несмотря на то, что они в этот промежуток часто были в деле (кроме платинового грамма), их вес сохранился неизменным в пределах чувствительности весов. 100-граммовая гиря, которую я вновь получил, была проверена и оказалась меньше нормы на 0.0008, что и было принимаемо во внимание при ее употреблении.

Хотя эта двукратная проверка гирь и стоила мне много труда, но по крайней мере после нее я получил уверенность в том, что от гирь не происходит какой-либо значительной ошибки.

Для взвешивания при определении уд. веса жидкостей невозможно, да и излишне было бы искать такой точности, какая возможна при взвешивании таких постоянных предметов, как например гири. Если некоторые наблюдатели и дают 8 и 7 десятичных при определении уд. веса жидкостей, то это не ведет ни к чему, потому что уже в 5-й и 6-й, а еще чаще в 4-й десятичной обыкновенно заключается погрешность.

При взвешиваниях, необходимых для определения уд. веса, я обращал главное внимание на устранение грубых ошибок, оказывающих влияние на десятые доли миллиграмма, но старался по возможности увеличить быстроту взвешивания. Не описываю тех разнообразных попыток, которые делал в этом отношении, но прямо привожу описание тех двух способов, которые дали лучшие результаты при испытании и которые употреблялись при работе.

Стремиться к полному уравнению длины плеч коромысла я считаю всегда бесполезным, когда желают верно взвешивать до предела чувствительности весов, а потому я употреблял способ двойного взвешивания и именно в двух его видоизменениях: прямой способ Борда и следующий другой способ. На одну чашу *A* весов кладется столь большая (например, 100 г) гиря (верных разновесов), более которой не придется взвешивать (весы устанавливаются на наибольшую чувствительность при этой нагрузке), а на другую чашку *B* — *груз* (из других, более грубых, разновесов), уравновешивающий эту гирю. Это уравнивание производится со всею возможною тщательностию. Когда приходится взвешивать, то груз помещается в чашку *B*, предмет — на чашку *A*, и на нее же кладутся гири до тех пор, пока не уравновесят груза, лежащего на чашке *B*. Вес, положенный на чашку *A*, будет равен той гире (например, 100 г), которая первоначально лежала на этой чашке, следовательно, вес предмета равен этому весу без веса тех гирек, которые вновь положены до уравновешивания. Этот способ взвешивания имеет следующие выгоды: он требует каждый раз только одного взвешивания, следовательно, сокращает время и уменьшает наибольшую погрешность, могущую происходить от двукратного взвешивания, кроме того, этот способ дает возможность установить весы для определенной чувствительности и всегда работать при совершенно одной чувствительности весов.

Часть моих определений, а именно все предварительные работы при определении безводного спирта, были произведены по этому способу; но в скором времени должно было его оставить, убедившись в том, что с весами, раз установленными, происходят иногда и *со временем* какие-то перемены, причину которых мне не удалось открыть.[1] Тогда я обратился к обыкновенному

[1] В начале июня я установил свои весы так, что 100 г одних разновесок совершенно уравновешивали 100 г других разновесок; на следующие дни пред началом работы я проверил установку — оказалась совершенно верною. Чрез неделю я повторил проверку и заметил разность = 0.0008, на другой день она была = 0.0012. Тогда я оставил вышеописанный способ. Я полагал, что замеченное обстоятельство зависит от неполной равномерности металла обоих плеч коромысла, расширяющихся не совершенно одинаково при пере-

способу двойного взвешивания, который представляет больше ручательства, чем вышеописанный способ, в том, что во время взвешивания в весах не произошло перемены. Даже если случайно температуры обоих плеч коромысла и не будут вполне одинаковы, то и тогда это не окажет влияния на результаты двойного взвешивания, если оба взвешивания скоро следуют друг за другом; потому что перемена температуры одного из плеч коромысла во всяком случае будет весьма медленна, если только нет грубых влияний. Поступал я именно так: на одну чашку ставил (устроив между нитями, поддерживающими чашку, кольцо для удержания термометра прибора в вертикальном положении) прибор, на другую клал груз (из ряда непроверенных разновесок), до грубого уравновешения; окончательное же уравновешение производил крючком.[1] Когда достигалось равновесие, тогда замечал температуру прибора, снимал его и на место него клал мои проверенные разновески. При каждом взвешивании наблюдалось, чтобы не было причин изменения температуры,[2] а потому сосуд с жидкостью предварительно нагре-

мене тепла. Рассматривая свой журнал, нахожу, что температура тех первых дней, в которые я устанавливал и делал проверку, была (при взвешивании под футляром весов) 18 и 19° Ц, а в те дни, когда я заметил вышеупомянутое неравенство, она была 20 и 22° Ц. Этим до некоторой степени подтвердилось мое предположение, но оно невероятно. Если бы коэффициент линейного расширения одного плеча был равен 0.0000190, то нужно было бы, чтобы коэффициент расширения другого плеча был = 0.0000250, чтобы при разности в 4° Ц произошла разность в весе на 0.0010, при длине плеча = 20 см и нагрузке 100 г. Это невозможно.

[1] Употребление сантиграммового крючка для определения миллиграммов и их долей не вполне точно, особенно при ромбоидальной форме коромысла, потому что крючок изменяет положение центра тяжести самого коромысла, но эта неточность менее чувствительности весов, что показал мне и прямой опыт, когда я сравнивал (при наибольшей чувствительности весов и без нагрузки) вес 9 мг, взятых из проверенного разновеса, с весом 9 мг, определяемым положением крючка.

[2] Потому что при этом изменение может быть неравномерно, а достаточно, чтобы при грузе в 50 г на каждом плече длиною в 20 см, была разность температур плеч, равная 1°, чтобы произвести в весе разность около 0.0010 г.

вался или охлаждался до температуры весов, свечи или лампы удалялись от весов, а при последних минутах взвешивания и я сам отходил от весов и следил за их колебанием в трубу, поправлял положение крючка и вновь отходил. Только при соблюдении этих условий можно, при прочих благоприятных условиях, взвешивать точно в пределе чувствительности весов, если в этот предел входят десятые доли миллиграммов. Изучив свои весы, я имел возможность после двух или трех перемен положения крючка помещать его верно с точностию до полумиллиграмма, остальные доли я определял по числу делений шкалы, на которые отклоняется стрелка при колебаниях. Замечу при этом, что многократные опыты показали мне, что при этом я никогда не ошибался на десятую долю миллиграмма. Переносить же крючок, пока не дойдешь до равновесия, мешкотно. Разные попытки, которые я делал для этой цели, были напрасны, если дело шло о спирте более крепком, чем 80% веса. Запаять можно было безопасно, но после раскрытия запаянный сосуд был очень неудобен для безопасного извлечения жидкости из этого сосуда. Последнее наблюдение колебаний продолжалось до тех пор, пока колебания не делались малыми, т. е. пока дуга, описываемая стрелкою, не была равна 4—5 делениям. Каждое взвешивание продолжалось таким образом не более 5 минут, что зависело от того, между прочим, что грубая нагрузка мне была уже всегда известна заранее. Тотчас после первого взвешивания следовало второе, чтобы не иметь шансов какой-либо перемены в весах.

Чтобы производить поправку кождого взвешивания, нужно было знать каждый раз вес 1 куб. см воздуха. Для этого, как известно, служат формулы:

$$e_1 = e\,\frac{1}{1+\alpha t}\cdot\frac{H-\frac{3}{8}QR}{760},$$

или[1]

---

[1] Вообще вес 1 куб. см влажного газа

$$e_1 = e\,\frac{1}{1+\alpha t}\cdot\frac{(H-QR)\,d+\frac{5}{8}QR}{760},$$

$$e_1 = e\frac{1}{1+\alpha t}\cdot\frac{H}{760} - \frac{3}{5}Z,$$

где e означает вес 1 куб. см сухого воздуха при 0° и 760 мм; α — коэффициент расширения воздуха при постоянном давлении; t — температура воздуха; H — давление атмосферы, выраженное в миллиметрах высоты ртути по 0°; Q — влажность, отнесенная к единице; R — давление водяного пара при температуре $t°$; Z — весовое количество (в граммах) водяного пара, заключающегося в 1 куб. см воздуха, что определяется химическим путем. Если объем взвешиваемых тел менее 100 куб. см, как то было в моих исследованиях, и если условия опытов обыкновенные, то в пределе точности до $\frac{1}{10}$ мг достаточно знать e с точностью до шестой десятичной (включительно), H — с точностию до полумиллиметра, R с точностию до миллиметра, Q — с точностию до 0.05, α с точностию до пятой десятичной, t с точностию до 0.2° Ц и Z с точностию до миллиграммов в литре воздуха. В этом пределе постоянные величины суть:

$$e = 0.001293;$$

$$\alpha = 0.00366.$$

R при 15° = 12.7, при 17° = 14.4, при 19° = 16.4, при 21° = 18.5, при 23° = 20.9, при 25° = 23.6.

Когда объем взвешиваемого предмета не более 50 куб. см, тогда с достаточною точностию можно признать $Q = \frac{2}{3}$, как это видно из исследований Реньо и что признает Миллер в цитированной уже его работе, тогда

$$e_1 = e\frac{1}{1+\alpha t}\cdot\frac{H - \frac{1}{4}R}{760}.$$

где d — означает плотность газа, отнесенную к чистому воздуху. Так как воздух содержит углекислоту, то и нужно, собственно говоря, принять d более единицы, как и старается определить Миллер; но погрешность в определении e, Q и H столь велика, что подобную поправку вводить бесполезно.

Если чрез H_t означим наблюдаемую высоту столба ртути и если примем (что не ведет в практике к погрешности сколько-либо значительной) температуру ртути равною температуре воздуха t, то

$$H = H_t(1 - t \cdot 0.0001795).$$

R есть также величина, зависящая от t, а потому, зная прямо наблюдаемую температуру и замечая высоту барометра в миллиметрах, можно уже довольно точно знать вес 1 куб. см воздуха На основании этого я составил вспомогательную табличку, весьма облегчающую вычисления. Вес (в граммах) 1 куб. см воздуха, принимая во внимание влажность и поправку барометра. В первом столбце находятся показания барометра в миллиметрах по прямому отчитыванию, без поправки на перевод в 0°.

t =	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°
742	0.001193	0.001188	0.001183	0.001179	0.001174	0.001170	0.001165	0.001160	0.001156	0.001150
744	0.001196	0.001192	0.001187	0.001182	0.001177	0.001173	0.001168	0.001164	0.001159	0.001153
746	0.001199	0.001195	0.001190	0.001186	0.001180	0.001176	0.001171	0.001167	0.001162	0.001156
748	0.501202	0.001198	0.001193	0.001189	0.001184	0.001179	0.001174	0.001170	0.001165	0.001159
750	0.001206	0.001201	0.001196	0.001192	0.001187	0.001183	0.001178	0.001173	0.001168	0.001162
752	0.001209	0.001205	0.001199	0.001195	0.001190	0.001186	0.001181	0.001176	0.001172	0.001165
754	0.001212	0.001208	0.001203	0.001198	0.001193	0.001189	0.001184	0.001179	0.001175	0.001169
756	0.001215	0.001211	0.001206	0.001202	0.001196	0.001192	0.001187	0.001183	0.001178	0.001172
758	0.001219	0.001214	0.001209	0.001205	0.001200	0.001195	0.001190	0.001186	0.001181	0.001175
760	0.001222	0.001217	0.001212	0.001208	0.001203	0.001198	0.001193	0.001189	0.001184	0.001178
762	0.001225	0.001221	0.001215	0.001211	7.001206	0.001202	0.001196	0.001192	0.001187	0.001181
764	0.001228	0.001224	0.001219	0.001214	0.001209	0.001205	0.001200	0.001195	0.001190	0.001184
766	0.001231	0.001227	0.001222	0.001218	0.001212	0.001208	0.001203	0.001198	0.001194	0.001187

Вообще можно с достаточною точностию принять (когда V не более 50 куб. см), что вес 1 куб. см воздуха при $t°$ Ц и при наблюденном давлении H

$$e_1 = 0.001209 - 0.0000048\,(t - 10) + 0.0000016\,(H - 740).$$

Предлагаю еще один способ для определения веса 1 куб. см воздуха. Этот способ я употреблял долгое время, много раз сверял результаты его с вышеупомянутым способом и всегда получал совершенно верные, в пределах неизбежных ошибок, результаты. Если известен *истинный* вес P легкого, но объемистого тела и если нам известен его объем, т. е. объем вытесняемого им воздуха, то легко отыскать e_1, зная p, вес этого тела в воздухе, потому что

$$P = p + e_1\left(V - \frac{p}{n}\right),$$

где V есть объем прибора, n — уд. вес гирь. Отсюда

$$e_1 = \frac{P - p}{V - \frac{p}{n}}.$$

Истинный вес должно определить несколькими взвешиваниями и поправить, определив все необходимые данные для поправки на взвешивание в воздухе (т. е. H, Q и t). Вес в воздухе p определяется прямым взвешиванием, и при этом не требуется особенно тщательного взвешивания (например, точно до 1 мг и без двойного взвешивания), если V гораздо более объема того предмета, для поправки веса которого производится определение. Объем V определяется таким же путем, какой описан для определения воздухоизмещаемости (стр. 67). Вводить поправку на изменение объема с температурою не нужно. Член $\frac{p}{n}$ также можно считать постоянным, потому что p изменяется очень мало; а потому весь знаменатель есть постоянное число.

При моих исследованиях употребляются два таких легких объемистых тела: стеклянный запаянный шар и медный золоченый, запаянный же, цилиндр. Объем первого при 20° Ц равен

355.08 куб. см, объем второго = 406.20 куб. см. Истинный вес первого = 24.9649, второго 83.8950. Оба последних определения суть средние из трех поправленных взвешиваний, при которых содержание влажности в воздухе было определено химическим путем и которых результаты не были различны более как на 0.0008. Потому для первого прибора

$$e_1 = \frac{24.9649 - p}{352.15},$$

а для второго

$$e_1 = \frac{83.8950 - p}{395.15}.$$

При определении веса 1 куб. см воздуха по этому способу, с приборами указанного размера, наибольшая погрешность в e_1 не более 0.000005; следовательно, такое определение достаточно для точной поправки, если объем взвешиваемого предмета не более 30—40 куб. см.

Таким образом, одним из двух способов каждый раз определялся вес куб. сантиметра воздуха, а следовательно, и поправка для каждого взвешивания, потому что истинный вес равен

$$p + e_1 (V + V_1 - V_2),$$

где p означает вес в воздухе, V — воздухоизмещаемость пустого сосуда (стр. 68), V_1 — объем жидкости во время взвешивания и V_2 — объем гирь (стр. 96). Для определения V_1 нужно знать: емкость сосуда, в котором делано было определение; температуру T, при которой делалось определение объема; температуру t во время взвешивания, которая определялась тотчас после взвешивания по термометру прибора (стр. 93), и, сверх того, нужно было знать коэффициент расширения взвешиваемой жидкости. Все эти величины достаточно было знать приближенно, а потому для коэффициентов расширения я принял следующие средние величины, извлеченные из данных Коппа и Гильпина:

Крепость спирта в процентах веса	Средний приближенный коэффициент расширения	Крепость спирта в процентах веса	Средний приближенный коэффициент расширения
100	0.00106	50	0.00083
90	0.00105	45	0.00080
80	0.00096	40	0.00074
70	0.00094	30	0.00058
60	0.00089		

Назовем этот коэффициент чрез k, и обозначим чрез v емкость сосуда во время определения объема жидкости (это v определялось каждый раз для вычисления уд. веса по формуле (XVI), стр. 71 и 93), получим:

$$V_1 = v[1 + (t - T)k].$$

Если температура определения значительно разнилась от температуры взвешивания (например, на 20—30° Ц), то V_1 значительно разнилось от v. Не принимая во внимание этой разницы, можно было делать значительную ошибку в уд. весе.

Поправка температур, т. е. показаний термометров, составляет одну из самых существенных принадлежностей большинства точных физико-химических работ. Для этой цели мне служили сличения с моим нормальным термометром и определение положения 0°.

Нормальный термометр сделал мне Гейсслер в Бонне в 1859 г. Система его устройства такая, как во всех термометрах Гейсслера, т. е. с внутреннею шкалою из молочного стекла. Эту систему можно предпочитать обыкновенной, потому что термометрическая трубочка приготовляется самим мастером из стекла желаемого сорта перед самым изготовлением термометра,[1] и она получается гораздо более равномерною, чем в обыкновенных термометрах. Ясность при отчитывании, мелкость делений и малая хрупкость делают гейсслеровы термометры весьма практическими. Конечно, точность зависит от выполнения. Мой термометр выполнен со всем совер-

[1] Оттого меньше вероятности иметь следы нечистоты в трубке.

шенством. Деления на шкале равные, градусные, длина градуса около 3.3 мм, каждый градус делен на 10 частей тонкими штрихами. Шкала идет от —18 до +115° Ц. Проверка делений шкалы катетометром показала, что при —12° деление не вполне одинаково с прочими, а в других частях существует совершенное согласие. Так как ниже —10° не делалось сличений, то это, конечно, случайная погрешность и не оказывает влияния на результаты. В 1859 г., получив готовый термометр, я калибрировал его трубку, хотя г. Гейсслер и уверял, что случайно трубка совершенно цилиндрична, как редко бывает, и что на всей длине не будет разности от калибра, превышающей 0.05° Ц. Для калибрирования шарик термометра был столь охлажден, что остался только самый короткий столб ртути, и тогда встряхиванием этот столб отделялся от остальной ртути. В несколько приемов удалось оторвать столбик длиною около сантиметра. Этот столбик передвигался при наклонении термометра и легких ударах, но здесь, конечно, не могло быть и речи о передвижении на равные расстояния. Многократные попытки давали возможность передвигать почти на одинаковые промежутки. После каждой перестановки капли термометр помещался в желобок, достаточно горизонтальный для того, чтобы капля оставалась неподвижною, в чем я убедился, заметив, что положение капли не меняется по прошествии 2 часов. При каждом положении капли отмечалось положение ее нижнего конца по делению шкалы и измерялась длина капли микроскопом, двигающимся в кулисе, посредством проверенного микрометра. Прибор этот сделан мне Саллероном и очень удобен для калибрирований. Оборот винта равен полумиллиметру, число делений круга равно 250; но точность определений не превышает 0.004 мм, что, впрочем, составляет менее 0.0004 доли длины капли. Капля таким образом была проведена от —2 до +110° и обратно, до —5°. Когда капля приближалась к низким градусам, шарик термометра охлаждался, чтобы дать место движению капли.[1] Когда,

[1] Конечно, было бы удобнее калибрировать невправленную трубочку, но для столь тонких трубочек, как гейсслеровы, это представляет много неудобств.

после двукратной не вполне удачной попытки, удалось выполнить все вышеописанное, получилось 48 определений. Наибольшая длина оказалась около 75°, а именно 9.243 мм; наименьшая около 108°, а именно 9.207; при 0° длина капли равна 9.228.

Тогда я определил положение постоянных точек: 0° оказался при 0.080, а 99.702° (давление 751.9 мм) при 99.805, следовательно, 100° при 100.103. Требовалось разделить пространство от 0.080 до 100.103, т. е. 100.023 на 100 частей равнообъемных и определить точки шкалы, соответствующие этим объемам. Я поступил следующим образом. Длину капли в разных ее положениях я отнес к средине капли и для этой точки определил по длине капли емкость одного деления (градуса) шкалы, приняв емкость одного деления при 0° за единицу. Таким образом я начертил кривую; на оси абсцисс отложены были деления шкалы, ординаты составляли те доли, которые показывали разность емкости одного деления шкалы (одного градуса шкалы) от единицы. Взяв площадь (графически: масштаб длины в 5 раз превышал длину термометра, а масштаб для ординат был взят: 1 мм равнялся 0.00001) между 0.08 и 100.103, я определил, что длина одного истинного градуса равна 1.000623, принимая длину градуса при 0° за единицу. Тогда получилась возможность сделать все поправки: от 0.080 отложены площади, равные $\frac{1}{20}$, $\frac{2}{20}$, $\frac{3}{20}$, ... долям всей площади, т. е. площади в 5.003115, 10.00623, 20.01246 и т. д., и определены были абсциссы, соответствующие ординатам, замыкающим эти площади. При большом масштабе изображения и при отсутствии той части площади, которая соответствует единице емкости, это определение представляет совершенно достаточную точность и не вводит никаких новых ошибок, кроме тех погрешностей, которые свойственны этого рода наблюдениям. Разделив таким образом трубку на части, равные по емкости и равные кратному числу градусов, я определил те поправки, которые должно было ввести в показания моего термометра при его тогдашнем состоянии (0° при 0.080), например, при 0° поправка = —0.080, при 5° поправка = —0.073,

при 10° = —0.066, при 15° = —0,059, при 20° = —0.050 и т. д. Из этого оказалось, что поправка на калибр нигде не превышала 0.42° и что бо́льшая часть поправки приходилась на перемену постоянных точек. Так составленная таблица дала возможность каждый раз делать поправку на показание нормального термометра, если известно было положение 0°. Например, в последнее время положение 0° было при 0.500, а потому поправка при 0° = —0.500, при 5° = —0.493, при 10° = —0.486 и т. д.

Отчитывание показаний нормального термометра производилось каждый раз трубою моего катетометра, и притом нить его ставилась на $\frac{1}{3}$ (мениска) ниже верхней точки мениска.

Такой способ отчитывания устраняет не только параллактическую погрешность, но и нагревание при приближении наблюдателя; кроме того, он дает возможность точно отчитывать на глаз двадцатые доли, т. е. доводить точность отчитывания до 0.005°, тогда как простым глазом с уверенностию можно различать не более как 0.03°. Если определялись температуры ванн, то ванны всегда наливались доверху и термометр опускался по возможности весь в ванну. Если не было возможности делать этого, то делалась поправка на температуру столба ртути, выдающегося из ванны. Эта поправка, как известно, равна

$$+ n (T - t)\, 0.000153,$$

где n означает число градусов, занимаемых столбом ртути, находящимся вне ванны; T означает температуру, показываемую самим термометром; t — температуру выдающегося столба ртути или температуру воздуха около его средины, и 0.000153 есть кажущийся коэффициент расширения ртути. Испытания показали мне, что эта формула дает поправку вполне точно. Каждый раз, когда нужно было точное сведение о температуре ванны или жидкости, делалась эта поправка.

Оканчивая описание нормального термометра, укажу ту постепенность, которой следовала у него перемена в 0°.

16 сентября	1859 г.	положение 0°	было при	0.080;	положение 100°	при	100.103
16 октября	»	»	»	0.095	»	»	»
15 февраля	1860 г.	»	»	0.200	»	»	»
26 апреля	»	»	»	0.335	»	»	»
4 января	1861 г.	»	»	0.505	»	»	110.110
5 марта	1863 г.	»	»	0.500	»	»	»
4 мая	»	»	»	0.500	»	»	»
4 июля	»	»	»	0.500	»	»	»
17 апреля	1864 г.	»	»	0.500	»	»	»

Некоторые из промежуточных определений (не записанные особо), которые я в свое время сличал с предшествующими, показывают, что постепенность эта вполне сохранялась. Ныне все остается 0.500°.

Термометры, которые употреблялись в моей работе, сличались с нормальным в ваннах разных температур, с соблюдением того условия, чтобы шарики сличаемых термометров стояли рядом, чтобы температура ванны была возможно долго постоянна и чтобы перемена температуры не была более 0. 05° Ц. Сличения производились при наибольших и наименьших показаниях термометров. Сличение термометров при приборах для уд. веса представляло мне долго большие трудности, потому что требовало ванн, очень долго удерживающих постоянную температуру, чтобы температура жидкости в сосуде сделалась одинаковою с температурою ванны. Но впоследствии нашлось средство скоро достигать точного результата. Пустой сосуд с открытыми пробками и с каучуковой трубкой, надетой на одно из горлышек, помещался в ванну, пока не принимал приближенно ее температуру, тогда свободное горло опускалось в жидкость ванны, а из каучуковой трубки высасывался воздух, чрез что жидкость ванны вливалась внутрь прибора.

Тогда прибор укреплялся, и тотчас же наблюдалась температура его термометра.

Таким образом, с помощью постоянных величин и наблюдений над переменными величинами определялся каждый из приводимых далее уд. весов. Чтобы сделать обзор всех приемов, на-

помним, что все определение состоит из двух главных действий: определения объема при данной температуре и взвешивания. Объем определяется по наблюдению:

1) деления трубочки (или двух), соответствующего нижней части мениска;

2) высоты мениска;

3) температуры жидкости (и ванны);

4) температуры воздуха около средней части термометра.

Определение этих величин служит для указания температуры и объема жидкости при помощи постоянных величин, заранее определенных для каждого прибора. Из сказанного ранее понятен весь способ этого определения.

Для определения истинного веса производилось:

5) уравновешивание прибора с грузом или первое взвешивание;

6) определение температуры жидкости во время взвешивания;

7) второе взвешивание, т. е. замена прибора гирями, и, наконец,

8) определение высоты барометра, или взвешивание сосуда, служащего для определения веса 1 куб. см воздуха.

Из этих данных находился сперва истинный объем, потом истинный вес жидкости; первый делился на второй и получался уд. вес жидкости при той температуре, при которой измерялся объем.

Так получены все мои данные. Следовательно, они *исправлены на расширение стекла, неправильность термометров, на неодинаковость объемов, на объем мениска, на неточность гирь и весов и на взвешивание в воздухе, а отнесены к воде при наибольшей ее плотности.*

Затем остаются еще некоторые погрешности, на которых теперь и остановимся.

При определении уд. веса при низких и высоких температурах должно вводить поправку на различие в температурах главной массы жидкости и той части ее, которая, находясь в верхних частях трубки GH, имела температуру, более близкую к обыкновенной, чем ванна. Эта поправка, впрочем, столь мала, что ее можно было производить приблизительно. Малость этой поправки зависит от

двух причин: от близости температур, при которых были производимы мои исследования, к обыкновенной, и оттого, что объем жидкости, заключающийся в трубке GH, ничтожен сравнительно с остальною массою жидкости.

Как велика упомянутая погрешность? Решим этот вопрос о поправке уд. веса на неравномерность температуры в возможно более общей форме. Пусть P — вес жидкости, которой объем мы считаем (по предварительным определениям) равным V, принимая, что вся жидкость и весь сосуд имеют температуру T°.

Из этих данных найдем, что уд. вес при температуре T° равен

$$S = \frac{P}{V}.$$

Это будет неверно, если часть жидкости, а именно объем ее, равный W, имеет температуру t°.

Найденное нами S должно исправить. Истинный уд. вес будет $= S + x$, где x означает поправку найденного уд. веса. Чтобы найти эту поправку, должно знать коэффициент расширения сосуда α и коэффициент расширения жидкости k. Если они известны, то будет известен объем, который заняла бы жидкость объема W, если б имела температуру T°, а не t°. Этот объем равен

$$W[1 + (T - t)k].$$

Объем той части сосуда, в которой была жидкость, был бы

$$W[1 + (T - t)\alpha],$$

а потому при определении объема V в предыдущей формуле мы ошиблись на

$$W - W[1 + (T - t)(k - \alpha)],$$

откуда и следует, что истинный уд. вес при T° будет

$$S + x = \frac{P}{V - W + W[1 + (T - t)(k - \alpha)]} = \frac{P}{V + W(T - t)(k - \alpha)}.$$

Если W значительно меньше V, то, разлагая в строку и пренебрегая величинами второго порядка, получим:

$$S+x=\frac{P}{V}-\frac{PW(T-t)(k-\alpha)}{V^2};$$

или, так как $\frac{P}{V}=S$, то и выводим, что поправка уд. веса

$$x=\frac{SW}{V}(t-T)(k-\alpha).$$

Если возьмем один из наших приборов, например E, и предположим, что определения делаются при $T^\circ=0$, что температура жидкости во всей верхней половине (чего не будет при опыте) трубочки GH равна даже 20°, и, наконец, предполагая, что имеем безводный спирт, то найдем, что поправка при этих самых невыгоднейших условиях равна

$$x=0.8\frac{0.008}{25.5}20\cdot 0.00104=0.000005;$$

потому что емкость верхней половины трубочки GH не более 0.008, а коэффициенты $\alpha=0.000025$, $k=0.00106$.

Итак, вышеупомянутая погрешность столь ничтожна, что она находится далеко в пределах ошибок наблюдений; в действительности же она будет еще меньше, потому что при 0° трубочка GH вся по горлышко окладывалась льдом или снегом; при температурах же 10 и 30°, при которых также делались определения, эта поправка не более 0.000002.

Зная приблизительно емкость трубочки GH для каждого из моих приборов, я и вводил поправку, чтобы не было по возможности даже самых малых постоянных ошибок, которые всего более вредят точности выводов, чем непостоянные ошибки, которые исчезают при интерполировании.

Этою незначительною поправкою кончается ряд поправок, которые я мог ввести в величины, мною определяемые. Остаются, конечно, еще сверх того неточности или погрешности, отчасти неизбежно связанные с природою самого способа определения,

а отчасти такие, которые нет возможности исправить, по недостатку точных сведений о природе некоторых явлений. К последнему ряду погрешностей принадлежит сжатие, происходящее в жидкостях от действия на них стенок прибора и от действия свободной поверхности. Существование этого сжатия несомненно a priori, но на факте оно не измерено и даже еще не доказано надлежащим образом. Несогласие явлений волосности с законом обратной пропорциональности высот с радиусом трубок весьма сомнительно, хотя это утверждают Артюр, Беде, Плато и многие другие. Сомнение возбуждается тем, что эти наблюдатели не определяли своих погрешностей наблюдений и из изучения их работ можно вывести, что замеченные ими несогласия с законом находятся в пределах неизбежных погрешностей, зависящих от неточности определения радиусов, высот, температур и природы жидкостей. Занимаясь явлениями капиллярности года четыре тому назад, я обратил внимание на этот вопрос и не нашел никакого отступления от вышеупомянутого закона, хотя мои способы определения были гораздо лучше, чем большей части наблюдателей волосных явлений. Сущность этого вопроса состоит в том: измеримо или неизмеримо мал слой жидкости, сгущающийся на поверхности твердого тела. Теория принимает слой неизмеримо малым и выводит результаты, согласные с действительностью, что отвергается последователями мнения об измеримости этого слоя. Что касается до опытов с прилипанием жидкости к твердым телам, то определения этого рода весьма сомнительны по невозможности иметь столь хорошо смачиваемые поверхности, как внутри капиллярных трубок. Определение уд. весов могло бы разрешить вопрос. Если бы слой сжатой жидкости был измерим и если бы сгущенная на стенках жидкость представляла хотя в пятой десятичной разность в уд. весе от несгущенной части, то можно было бы открыть разность по разным определениям уд. веса, по тому что нет сомнения в разности сгущения, производимого хотя бы стеклом в воде и в спирте. Решим вопрос об этом определении. Пусть даны два сосуда, назовем их первым и вторым. Пусть первый имеет объем V_1, второй V_2, поверхность (внутрен-

няя) первого O_1, второго O_2 в кв. сантиметрах. Толщина сгущенного слоя воды n (в сантиметрах), плотность $1+a$, если 1 есть плотность воды. Толщина сгущенного слоя спирта пусть будет m, плотность $d+b$, если d есть плотность спирта. Температуру считаем постоянною и для простоты вычислений именно такою, при которой даны уд. веса, следовательно, около 4° Ц. Если в первый сосуд нальем воду, то около поверхности сосуда сгустится объем, равный $O_1 \cdot n$; вес этого слоя будет $O_1 n(1+a)$. Объем остальной влитой воды будет $V_1 - O_1 n$; вес ее $= V_1 - O_1 n$, следовательно, вес влитой воды

$$V_1 - O_1 n + O_1 n(1+a), \text{ или } V_1 + O_1 n \cdot a.$$

Точно так же найдем, что вес влитого спирта равен

$$V_1 d + O_1 \cdot m \cdot b;$$

следовательно, по наблюдению в первом сосуде получим уд. вес

$$\frac{V_1 d + O_1 m \cdot b}{V_1 + O_1 n \cdot a};$$

или, зная, что члены, заключающие O_1, m, n, a и b, малы, то уд. вес получим равным:

$$d + \frac{O_1}{V_1}(mb - dna).$$

Для второго сосуда также получим уд. вес спирта:

$$d + \frac{O_2}{V_2}(mb - dna).$$

Разность определений в обоих сосудах будет

$$\left(\frac{O_1}{V_1} - \frac{O_2}{V_2}\right)(mb - dna).$$

Итак, чем больше будет разность в отношениях поверхностей сосудов к их емкостям, тем больше должны отличаться уд. веса. Боме, Робен и особенно Густав Розе[1] обратили давно на это вни-

[1] Pogg. Ann., *73*, 1; *75*, 403.

мание; последний даже прямым опытом подтвердил изменение уд. веса с увеличением отношения поверхности к объему (взяв твердые тела различной величины: кристаллы и порошок). Этот вывод я желал проверить над моими исследованиями уд. весов разных жидкостей и потому сличил результаты тех определений, в которых были для одной и той же жидкости употреблены разные сосуды. Из ряда моих прежних определений нашлось много таких определений; в нынешних исследованиях нашлось также до 15 определений, которые могли служить для сравнения. Чтобы делать эти сравнения, я приближенно определил отношения $\frac{O}{V}$ для каждого сосуда и получил для сосуда A отношение 2.1; для B 2.3, для C 3.2, для D 2.3 и для E 1.8. Для каждой пары определений уд. веса найдена была разность уд. весов (приведенных к одной температуре), она не превышала 0.00006. Эта разность была разделена на разность отношений $\frac{O_1}{V_1}$ и $\frac{O_2}{V_2}$. Таких определений составилось 42, каждое определение давало

$$mb - dna,$$

и если б эта величина не имела реального значения, то получилось бы среднее число, изъятое от неизбежных погрешностей наблюдения. Среднее из 42 определений получилось — (минус) 0.0000023. Когда же я взял только одни определения спиртов, то получил среднее значение $mb - dna = +0.0000008$. Итак, если и есть погрешность от сжатия на поверхности сосудов, то она весьма мала. Судя по приведенному числу для спиртов, поправка уд. веса будет около $+0.000002$, что входит далеко в пределы погрешностей наблюдения.

Полученные вышеописанными способами уд. веса заключают погрешности. Определим сперва их наибольшее значение для наших опытов.

Наибольшую погрешность взвешивания при тех предосторожностях, какие были приняты при каждом взвешивании, нельзя

считать больше 0.0003 г., потому что ни однажды не получалось при многих взвешиваниях большей разности. Среднюю же погрешность взвешивания нельзя считать выше 0.0001.

Наибольшую погрешность в отчитывании объемов нельзя допустить выше 0.2 деления трубочки; средняя погрешность этого рода, конечно, не более 0.07 деления, потому что десятые доли одного деления столь ясно различимы в трубу, что в них никак нельзя ожидать ошибки.

Погрешность в температурах различна для разных определений. Для постоянных ванн, например для ванн в 0° и около 15°, эту погрешность нельзя считать выше 0.02°, средняя же погрешность не более 0.01°, потому что отчитывание было ясно и показания не сопряжены с грубыми ошибками. Для температур около 30 и 10° погрешность в температуре едва ли выше 0.05° Ц.

Изменение уд. веса с температурою для спиртов от 30 до 60 % веса можно принять средним числом = 0.00075, а от 60 до 100% = 0.00083. На основании этого по формуле (IX) вычисляем для трех приборов C, D и E наибольшую и среднюю погрешность в уд. весе разных спиртов для определений при 0 и 15° Ц:

	Сосуд C		Сосуд D		Сосуд E	
	Погрешности уд. веса		Погрешности уд. веса		Погрешности уд. веса	
	наибольшая	средняя	наибольшая	средняя	наибольшая	средняя
Для спиртов от 30 до 60%	0.000079	0.000029	0.000045	0.000018	0.000034	0.000014
Для спиртов от 60 до 100%	78	28	46	18	35	14

В этих именно сосудах и производилось большинство определений.

Сравнение получаемых результатов дает второе средство к определению переменных погрешностей. В начале работы все почти мои определения были производимы, по крайней мере, в двух приборах, которые ставились или рядом в ванну, или один вслед за другим. Делая все поправки, нужные для сличения, я не получал *никогда* в результате уд. весов, различающихся

более как на 0.00008.[1] Большинство же результатов было согласно в пятой десятичной, и разность замечалась только в шестой. Так, например, первая порция, собранная 24 июня 1863 г. при перегонке долго стоявшей смеси извести со спиртом почти безводным, имела уд. вес в сосуде D = 0.790344 при 19.10°, в сосуде E = 0.790389 при 19.05°. Переводя последнее определение к 19.10°, получим число 0.790347; разность не превышает 0.000003.

При определении уд. веса безводного спирта, на что я обратил свое внимание с самого начала, окончательный вывод составлен из четырех определений, не различающихся более как на 0.000018. Из этой близости получаемых результатов и из того, что замеченные разности находятся далеко в пределе теоретически возможных погрешностей, можно вывести заключение о степени доверия к результатам, добытым вышеописанными способами.

[1] Первоначально, не знавши еще вполне свойств безводного спирта, я получал разности, достигавшие до 0.00028; но когда принял предосторожности против притягивания влажности во время наполнения сосудов, таких больших разностей никогда не было.

Глава третья

О БЕЗВОДНОМ СПИРТЕ[1]

Сравнивая исследования о безводном спирте, мы встречаем значительные разноречия.

Ловиц получил в 1795 г. безводный спирт чрез повторенную перегонку самого крепкого спирта (уд. вес 0.816 $\frac{16}{16}$ °Р), стоявшего с таким количеством (2—3 раза по весу более чем спирта) прокаленного чистого поташа, чтобы спирт только смачивал эту соль. Ловиц вел перегонку весьма осторожно, так чтобы дистиллат собирался медленно, по каплям, отбирал первые порции перегонки и уже после вторичной операции получил спирт уд. веса 0.791 при $\frac{16}{16}$ ° Р. Следующие перегонки даже при долгом стоянии с солью не изменили этого уд. веса. Полученный спирт Ловиц осторожно перегнал в отдельности и заметил, что разные порции имеют тот же уд. вес, из чего и заключил о безводности полученного им спирта. Повторяя опыт Ловица по возможности

---

[1] Мои исследования над безводным спиртом были сделаны весною и летом 1863 г. При определениях уд. веса чаще всего приходилось иметь ванны с температурою около 20° Ц, а потому для удобства сравнения все уд. веса, кроме тех, при которых стоит температура, даны при температуре 20° Ц, принимая воду при 4° за единицу. Если уд. вес был определен при температуре t°, то уд. вес при 20° Ц находился по выражению $D + (20 - t)\ 0.000846$, где 0.000846 означает изменение уд. веса на 1° Ц, выведенное из определений Коппа, которые в этом отношении очень близки к истине.

с соблюдением всех его приемов, я убедился в совершенной точности его наблюдений, потому что получил спирт уд. веса:

	0.78972 $\left(\frac{20}{4}{}^\circ\text{Ц}\right)$	n°1
и	0.78980 »	2

По данным Ловица: 0.791 при $\frac{16}{16}$ °Р, выходит, что его спирт имеет уд. вес 0.7899 $\frac{20}{4}$ °Ц. Но такой спирт нельзя считать безводным, потому что может быть получен спирт меньшего уд. веса.

Соссюр, установивший состав безводного спирта, получил безводный спирт посредством двукратной дробной перегонки очень крепкого спирта с половинным противу его весом хлористого кальция. Соссюр дает[1] безводному спирту уд. вес 0.792 при $\frac{16}{16}$ °Р, что соответствует 0.7909 при $\frac{20}{4}$ °Ц.

Результаты Мейснера $\left(0.791\ \frac{20}{20}{}^\circ\text{Ц}=0.7899\frac{20}{4}{}^\circ\text{Ц}\right)$, Рихтера $\left(0.792\ \frac{20}{20}{}^\circ\text{Ц}=0.7909\ \frac{20}{4}{}^\circ\text{Ц}\right)$, Гей-Люссака (0.7940 при $\frac{15}{4}$ °Ц = 0.7898 при $\frac{20}{4}$ °Ц) весьма близки к определению Ловица, хотя эти наблюдатели для обезводнения спирта употребляли другие средства, а именно хлористый кальций и негашеную известь.

Дюма и Буле[2] дали для безводного спирта, полученного чрез многократную перегонку с хлористым кальцием, уд. вес 0.7915 при 18° Ц. Неизвестно, впрочем, при какой температуре вода принята ими за единицу. По всей вероятности, также при 18° Ц. Тогда этот уд. вес с поправкою на взвешивание в воздухе = = 0.78903 при $\frac{20}{4}$ °Ц.

---

[1] Th. Saussure. Gilbert's Ann., *29*, 1808.

[2] Dumas et Boullay. Ann. ch. phys., *36*, 297.

Гувенен и Делезенн дают для безводного спирта числа опять другого рода: Гувенен[1] 0.79364 при $\frac{16}{16}$ °Р, или 0.79325 при $\frac{20}{4}$ °Ц, а с поправкою на взвешивание в воздухе 0.79348 $\frac{20}{4}$ °Ц. Делезенн дает числа, из которых выводится, что при $\frac{20}{0}$ °Ц его безводный спирт имеет уд. вес 0.79370, что равно 0.79361 при $\frac{20}{4}$ °Ц. Оба эти числа довольно близки и, по-видимому, получены с надлежащими предосторожностями, что возбуждает сомнение в верности ловицовского и других, с ним сходных, чисел.

Л. Гмелин приготовил Мунке безводный спирт для его определений над расширением спирта.[2] Мунке дает этому спирту уд. вес 0.8062 при $\frac{0}{4}$ °Ц. Пользуясь его же определениями расширения спирта, находим, что при $\frac{20}{4}$ ° уд. вес безводного спирта Мунке = 0.7893. Это число уже значительно менее чисел Ловица и многих других; впрочем, кажется, и в нем должно сделать поправку на взвешивание в воздухе, тогда получим 0.7895 при $\frac{20}{4}$ °Ц.

Из новейших наблюдений наиболее обращают на себя внимание следующие:

Пьерр[3] в своем исследовании над расширением жидкостей делал определение и для безводного спирта и нашел, что безводный спирт имеет при $\frac{0}{4}$ °Ц уд. вес 0.81508. Пользуясь его же данными над расширением спирта, получим, что при $\frac{20}{4}$ ° уд. вес безводного спирта равен 0.79777. Это число весьма сомнительно, даже при простом сличении с данными других наблюдателей.

---

[1] Gouvenain. Table exacte de pesanteur spécifique de mélanges d'alcool et d'eau. Dijon. Bull. sci. Férrusac, 147, 1827.

[2] Muncke. Gehler's physikalische Wörterbuch, *10*, 924, 1841.

[3] Pierre. Ann. ch. phys., *15*, № 3, 325.

Копп,[1] занимаясь тем же предметом, как и Пьерр, дает для безводного спирта при $\frac{0^\circ}{0}$ уд. вес 0.80950, что соответствует, судя по его данным для расширения спирта при $\frac{20}{4}$°Ц, уд. весу 0.79277 (с поправкою на взвешивание в воздухе).

Результаты Фоунса и Дринкуотера, столь согласные относительно смесей спирта с водою, согласны и относительно безводного спирта. Первый дает число 0.7938 при $\frac{60}{60}$ °Ф, второй 0.793811 при $\frac{60}{60}$ ° Ф. Переводя эти данные к $\frac{60\ ^\circ\text{Ф}}{4\ ^\circ\text{Ц}}$ и делая поправку на взвешивание в воздухе, получим числа 0.79334 и 0.79335, а пользуясь данными Коппа для расширения безводного спирта, получим при $\frac{20}{4}$°Ц уд. веса 0.78959 и 0.78958. Опять пара чисел, весьма близких между собою, полученных почти единовременно, как и числа Гувенена и Делезенна, но весьма различных от данных этими последними. Числа Фоунса и Дринкуотера очень близки к числу, данному Мунке.

Пулье,[2] желая узнать, которое из чисел, данное Гей-Люссаком или данное Пьерром, ближе к истине, определил несколько порций безводного спирта, перегнанного Фреми, и нашел числа, столь близкие к выводу Гей-Люссака (0.7947 при $\frac{15}{15}$ °Ц или 0.7898 при $\frac{20}{4}$ °Ц), что принимает этот вывод за вернейший. Баумхауэр также делал исследование над безводным спиртом и нашел уд. веса 0.79407 и 0.79415 при $\frac{15}{4}$ ° Ц; принимая среднее 0.7941, найдем, пользуясь его данными для расширения, что при $\frac{20}{4}$ ° Ц уд. вес безводного спирта = 0.7899 — число, совершенно одинаковое с Ловицом.

---

[1] Kopp. Pogg. Ann., *72*, 1.

[2] Pouillet. Mém. de l'Acad. des sci. de l'Inst. de Fr., *30*, 424.

Не привожу целого ряда других определений уд. веса безводного спирта, потому что они и менее известны, и находятся в пределах выше приведенных чисел.

Достаточно сличить эти результаты, чтоб быть в нерешимости относительно первого вопроса, который нужно разрешить, приступая к исследованию сжатия, происходящего при смешении спирта с водою. Избирая даже одни лучшие результаты, замечаем разности, которые могут оказать значительное влияние на положение точки наибольшего сжатия, а потому, приступая к исследованию этого вопроса, я начал с того, что старался получить спирт, в безводности которого был бы уверен, и потом стремился объяснить те значительные разноречия, которые замечаются в результатах разных исследователей этого вопроса.

Для моих работ служил хлебный спирт, 15 ведер которого, крепостию в 71.6% (веса), были сперва перегнаны в обыкновенном кубе, служащем для получения перегнанной воды. Эта перегонка была сделана в химической лаборатории Института инженеров путей сообщения. Спирт, служивший для этого, был получен г. академиком Купфером и мною из казенного склада по обязательному распоряжению г. директора департамента неокладных сборов. При первой перегонке было прибавлено к спирту небольшое количество извести и едкого натра для удержания кислот и для разложения эфиров, могущих находиться в неочищенном спирте. Первые продукты перегонки, а именно первые 10 ведер, имели крепость от 86 до 75% веса. Остальная масса спирта была слабее и менее чиста, потому что пред ее отгонкою прибавлена была вода, которая позволила перегоняться сивушному маслу в гораздо более значительных количествах, чем в первой части перегонки, не имевшей характерного запаха хлебного вина. Предварительные испытания, показания Дринкуотера и дешевизна материала заставили меня для дальнейшего отнятия воды употребить негашеную известь предпочтительно пред другими материалами: поташом, хлористым кальцием (Соссюр, Делезенн, Гей-Люссак и другие), прокаленным медным купоросом и др.

Для дальнейших перегонок служил спиртовой куб химической лаборатории Артиллерийской академии. Этот куб снабжен дефлегматором и окружен паровою ванною, что и дало возможность скорее, чем в простом кубе, дойти до отнятия воды. Обязательность академического начальства и моего друга, Л. Н. Шишкова, управляющего лабораториею, дали мне возможность этим путем значительно сократить время работы. Считаю здесь необходимым заметить, что старался обрабатывать сразу большое количество спирта, не только для того, чтобы иметь достаточный для работы запас спирта, но и также и для того, чтобы иметь возможность при обработке больших количеств отдельно исследовать разные порции перегонки, что могло дать указание на чистоту получающегося продукта.

В вышеупомянутом кубе сделано было шесть перегонок при содействии лаборанта Г. В. Васильева. Перечислю цель и результаты каждой из этих шести перегонок.

Первая перегонка была сделана без подмесей, в надежде очистить спирт дефлегмациею. Получено было в первых порциях около 8 ведер спирта, имевшего среднюю крепость около 86% веса. Последняя часть спирта была слабее и имела еще сивушный запах, а потому для дальнейшей обработки и не была употреблена.

Вторая перегонка была произведена со свежепрокаленным углем, над частию которого спирт перемешивался и стоял двое суток. Цель этой перегонки — отнять могущий заключаться сивушный спирт. Осторожная перегонка 8 ведер дала немного более 6 ведер спирта крепостию от 90 до 80 весовых процентов. При этой перегонке в самом начале, при самом холодном состоянии дефлегматора, было собрано 2 л первой порции перегонки. Этот спирт имел крепость 90,7% веса. Он был впоследствии отдельно подвергнут перегонке с известью по тому способу, который далее будет описан.

Троекратною перегонкою получен из первых его порций безводный спирт совершенно одинаковый с тем, который получен из остальной массы, что видно по 3 определениям уд. веса.

Третья	порция	перегонки	. . . . .	0.789463	n° 3
Четвертая	»	новой	»	0.789448	4
Третья	»	особой	»	0.789438	5

Это показало мне, что в хлебном спирте не содержится вещества, не соединяющегося со щелочами (и углем) и более летучего, чем обыкновенный спирт. Этот опыт показал также, что способ извлечения безводного спирта не дает возможности оставаться в нем и другим спиртам, более трудно летучим, чем обыкновенный спирт, потому что иначе в последних порциях заключался бы этот спирт в большем количестве, чем в первых, или обратно. Смешав почти безводный спирт с $\frac{1}{50}$ частию по весу чистого амилового спирта и перегнав его сперва с углем, потом с едким кали и известью, а наконец с одною известью, я убедился (пятью определениями уд. веса от n° 6 до n° 10), что полученный спирт при способе получения, употребленном мною, не содержит такого количества сивушного спирта, которое имело бы хотя малейшее ощутимое влияние на уд. вес. Если б в массе спирта заключалось хоть 0.05% сивушного спирта $\left(\text{уд. вес при } \frac{20}{4}\ {}^\circ\text{Ц} = 0.8103\right)$, то и тогда полученный спирт показывал бы ощутительную разность при определении уд. веса

Третья	порция	перегонки	. . . .	0.789462	n° 6
Четвертая	»	»	. . . .	0.789452	7
Пятая	»	»	. . . .	0.789458	8

Первые две и две последние порции были собраны и вновь перегнаны с известью:

Вторая порция	. . . .	0.789473	n° 9
Третья »	. . . .	0.789445	10

Третья перегонка была произведена над 1 пудом негашеной, возможно чистой, извести и 3—4 фунтами основного хлористого кальция. Предварительно спирт стоял над этой смесью часов 30 и был слабо нагрет. Перегонка была ведена с возможною медлен-

ностию. Первые 5 ведер (в две перегонки, потому что куб не вмещал всего количества извести и спирта) имели среднюю крепость около 94% веса. Для извлечения остальной массы спирта должно было прибавить воды; полученный при этом спирт более не употреблялся для исследования. Эта перегонка показала, что отнятие воды совершается приближенно по паям, что известь реагирует почти вся. Действительно, 1 пуд, или 16.4 кг, извести могут удержать пайное количество воды, около 5.3 кг воды, а в 6.2 ведра употребленного 87%-го спирта (т. е. в 63.3 кг) заключалось 8.2 кг воды, из них удержано было известью 5.2 кг, перешло в первый дистиллат около 3.0 кг воды. Малое количество взятого хлористого кальция нельзя было вводить в расчет.

Четвертая перегонка была сделана с 5 ведрами (в два приема) 94%-го спирта, стоявшего в кубе над пудом извести 2 дня. Отобрано было около $4\frac{1}{4}$ ведер спирта, имевшего крепость от 97 до 98.5% веса. Сперва перегонялся спирт более крепкий, потом пошел слабее, потом снова более крепкий. Эта перегонка указала всю трудность отнятия последних порций воды.

Пятая перегонка над новым количеством извести, которой взято было опять около пуда, дала спирт от 99% веса до 99.9% (эти измерения деланы были спиртомером Грейнера). Опять сперва перегонялся более слабый спирт, потом более крепкий. Такого спирта получилось менее 4 ведер.

Шестая перегонка была произведена над пудом извести в один прием, после того как спирт стоял 2 ночи над известью. Взят был спирт в 99.4%. Все скрепы куба были тщательно очищены, свинчены и замазаны. К холодильнику приставлена герметически изогнутая трубка, вправленная в пробку, входящую в приемник (бутыль). В этой пробке была вставлена другая трубка, кончающаяся трубкою с хлористым кальцием, что дало возможность устранить доступ влажности воздуха. При этой перегонке получено 8 порций, каждая немного более $\frac{1}{3}$ ведра. Как только приемник наполнялся, его заменяли скорее новым и отнятый запи-

рался стеклянной пробкою, хорошо пришлифованною. Проба грейнеровым спиртомером крепости третьей порции показала, что этот спиртомер не верен, потому что (после поправки на температуру) прибор показал крепость 100.3% веса.

Этим закончены были перегонки в большом виде, потому что в большом составном снаряде невозможно сделать всех скреплений совершенно герметическими. Остальные испытания и перегонки производились в малом виде.

Первоначально был определен, уже моим прибором, со всеми предосторожностями и поправками, уд. вес всех 8 порций. Для удобства сравнения уд. веса приведены к температуре 20° Ц.

Первая	порция	имела	уд.	вес	при $\frac{20}{4}$ °Ц =	0.79240	n° 11
Вторая	»	»	»	»	»	0.79200	12
Третья	»	»	»	»	»	0.79182	13
Четвертая	»	»	»	»	»	0.79081	14
Пятая	»	»	»	»	»	0.79069	15
Шестая	»	»	»	»	»	0.79002	16
Седьмая	»	»	»	»	»	0.78973	17
Восьмая	»	»	»	»	»	0.78985	18

Последняя порция была несколько мутна от переброшенной извести. Для дальнейших исследований служили мне преимущественно порции седьмая и восьмая, а под конец исследования и порция шестая, которую я отдельно перегнал над значительным количеством извести в большой колбе и получил (отбросив первую часть перегона) спирт в двух порциях, имевших уд. вес:

0.78970 и 78948 при $\frac{20}{4}$ °Ц n°19 и 20.

Для испытания окончательного отнятия воды испробованы были многие средства; но прежде чем описывать эти опыты, должно заметить, что при самом приступе к работе и при дальнейшем ее ходе мне удалось заметить несколько обстоятельств, которые оказали существенное влияние на ее исход: они дали возможность объяснить некоторые несогласия в замеченных резуль-

татах относительно уд. веса безводного спирта. Оттого-то заметкою о них и хорошо начать описание моих работ.

Прежде всего меня поразил тот факт, который, кажется, еще никто из работавших с безводным спиртом не имел в виду, а именно, что первые порции перегонки имеют уд. вес более последующих. При первых сделанных мною перегонках крепкого спирта с известью можно было полагать, что первые порции содержат больше воды, чем следующие, потому что в кубе, хотя и запертом пробкою, остается влажный воздух, что извести взято было недостаточно, что спирт не только покрывал известь, но уровень его был выше извести, а потому испарение происходило сперва с поверхности, т. е. из спирта, содержащего воду. Можно было также объяснить себе это явление тем, что известь отнимает воду от спирта сильнее при температуре кипения спирта, а потому первые порции суть те, которые не подверглись действию всей поглощающей способности извести. Конечно, и эти обстоятельства имеют влияние на содержание воды в разных порциях, но из последних перегонок, особенно из точного определения уд. веса разных порций, стало ясным, что не одни вышеуказанные обстоятельства определяют это явление. Чтобы уяснить замеченное явление, сделана была перегонка отдельно первой порции (уд. вес 0.79240) в колбе, соединенной с холодильником и приемником герметически. В приемник была проведена трубка с хлористым кальцием для доступа сухого воздуха. При перегонке были собраны 4 порции равного объема, в колбе осталось почти столько же, сколько было и в каждой порции. Уд. веса получились:

Первая	часть	0.79253	при $\frac{20}{4}$ °C	n° 21
Вторая	»	0.79242	»	22
Третья	»	0.79238	»	23
Четвертая	»	0.79236	»	24

Эти числа убеждают, что и без извести в хорошо запертом сосуде явление повторяется примерно в том же виде, как замечено было при перегонке больших порций.

Указанное явление, как сделалось мне известным потом, было замечено уже Земмерингом,[1] который утверждает, что при содержании в спирте воды менее чем $2\frac{1}{2}$%, сперва перегоняется спирт в $97\frac{1}{2}$%, а потом все более и более безводный. Новые факты относительно перегонки смесей спирта и сернистого углерода показывают, что подобное явление — отгонки в первых порциях вышекипящего вещества при известном отношении между количеством кипящих веществ — есть явление не столь исключительное. Не вхожу здесь в объяснение этого явления [5], а останавливаюсь на нем потому, что оно имеет большое значение для получения безводного спирта. Это явление могли заметить и другие наблюдатели, как видно из их чисел, но, вероятно, считали замечаемые разности зависящими от неточности наблюдений. Так, например, Дринкуотер получил четыре порции, имевшие уд. вес при $\frac{60}{60}$ °Ф: I) 0.793836; II) 0.793806; III) 0.793798 и IV) 0.793804; он принял среднее 0.79381, тогда как имел порцию спирта более легкого и именно третью, как это и бывает обыкновенно, если дистиллат разделить на 4 или 5 порций. Пулье передал свой безводный спирт для перегонки Фреми, который разделил спирт на три части, перегонял отдельно каждую и возвратил от каждой части по две порции, обозначив одну из порций знаком (′). Пулье пишет, что так были обозначены первые порции, но весьма вероятно значком означались вторые порции, что видно и по сравнению уд. весов. Вот результаты Пулье (N° 1′ было мало и потому определения не сделано для температуры $\frac{16}{15}$ °Ц):

	N°2	N°2′	N°3	N°3′
Первое определение	79484	79468	79487	79473
Второе »	79502	79473	79493	79475

Средняя для порций без знака (вероятно, первых) 0.794915, для порций со знаком (вероятно, вторых) 0.794722. Таким образом, из

[1] Результаты Земмеринга (Sömmering) и Елина (Yelin) известны мне по статье Поггендорфа в Liebig, Poggendorff und Wöhler. Handwörterbuch der Chemie, *1*, 51, 1842.

первых своих наблюдений я вывел правило — разделять дистиллат на порции и следить за изменением уд. веса этих разных порций. Это хотя и умножило работу, но дало мне возможность получить уверенность в своих результатах. Утверждаю, что одна из причин разноречивых показаний в уд. весе безводного спирта состоит в том, что до сих пор мало обращали внимания на различие в уд. весе разных порций и что одна из причин высоких показаний для уд. веса безводного спирта состоит в том, что не отбрасывали первые порции перегонки, а напротив того чаще всего брали именно эти порции.

Второе обстоятельство, имевшее еще больше влияния, чем первое, на дальнейший ход работы с безводным спиртом: часть спирта седьмой порции (уд. вес 0.78973), находившуюся в сосуде E, я перелил в прибор D, чтобы сделать определение во второй раз. Это определение меня поразило своею разностию: получилось при

$$\frac{19.60}{4} \text{°Ц} \quad 0.79052. \text{ т. е. при } \frac{20}{4} \text{°Ц} \quad 0.79018 \qquad \text{n° 25}$$

Убедившись повторением вычисления, что не сделано ошибки, я стал отыскивать причину замеченной перемены уд. веса (на 0.00045, или около на 0.05% веса) и после разных испытаний убедился, что такая перемена происходит при каждом переливании спирта от двух причин: от поглощения спиртом из воздуха влажности и от растворения самого воздуха в спирте. Оставив открытою на полчаса стклянку со 100 г спирта, имевшего уд. вес 0.78973, я получил спирт уд. веса

$$0.78992 \text{ при } \frac{20}{5} \text{°Ц} \qquad \text{n° 26}$$

Тот же спирт (100 г) в течение 5 минут при 18° Ц взбалтывался в стклянке, с хорошо притертою пробкою, объем которой был около 300 куб. см и оказался имеющим после того уд. вес

$$0.79007 \text{ при } \frac{20}{4} \text{°Ц} \qquad \text{n° 27}$$

Поглощение воды из воздуха и растворение самого воздуха достаточно объясняют эту перемену в уд. весе. Количество газовых

пузырьков, выделяющихся при смешении воды с безводным спиртом, до взбалтывания и после него, показало, что, действительно, во время взбалтывания поглощается много кислорода и азота из воздуха. При смешении равных объемов прокипяченной воды и прокипяченного спирта, или спирта, прямо полученного при перегонке, или не отделяется газовых пузырьков, или отделяются только немногие пузырьки: их легко счесть, так их мало. Если же взять для смеси долго стоявший или взболтанный с воздухом спирт, то отделение пузырьков продолжительно и число их весьма велико. Судя по данным Бунзена,[1] можно вычислить, что безводный спирт может содержать в себе при 15° Ц и давлении 760 мм 10.1 объема азота и 6.3 объема кислорода на 100 объемов спирта. Известно, что эти газы, растворяясь, увеличивают уд. вес воды. То же должно сказать и относительно спирта, что видно из следующего опыта. Был взят спирт из седьмой порции, прокипячен в колбе и охлажден без доступа воздуха, потому что во время кипения колба была заперта герметически пробкою, с заткнутою хлорокальциевою трубкою. Когда спирт охладился, сперва был впущен в колбу сухой воздух, потом со всею осторожностию сифоном и возможно быстро (переменив пробку), как было упомянуто на стр. 90, спирт был влит в сосуд для определения уд. веса. Это определение показало, что взятый спирт имеет уд. вес

$$0.78975 \text{ при } \frac{20}{4}\,°\text{Ц} \qquad n°\,28$$

Когда из колбы был отлит спирт для определения уд. веса, свободное отверстие сифона было обсушено и заперто завязанною каучуковою трубочкою. Тогда мог входить в прибор воздух только чрез хлористый кальций. Спирт был в колбе приведен в движение, чтобы увеличить количество поглощающегося кислорода и азота. После получасового поглощения спирт был чрез тот же сифон влит в тот же прибор для определения уд. веса, который оказался равным

$$0.78997 \text{ при } \frac{20}{4}\,°\text{Ц} \qquad n°\,29$$

[1] Bunsen. Gasometrische Methoden, стр. 298.

Что при этом действительно поглотился воздух, было ясно из того, что последний спирт выделял пузырьки воздуха. Поглощение влажности при этом опыте было уменьшено до весьма малой величины, а потому замеченную разность в уд. весах, а именно повышение уд. веса на 0.00022, должно приписать преимущественно поглощению газов воздуха. Поглощение влажности воздуха доказывается тем, что долго стоящий в открытом сосуде спирт становится все более и более слабым.

Эти наблюдения дали мне возможность объяснить целый ряд несогласий, замечаемых в определениях уд. веса спирта, потому что только один Дринкуотер, судя по описанию его работ, заботился об устранении влажности воздуха, но никто не старался об удалении растворенного воздуха; многие же, как Пулье и Баумхауэр, делали даже определения уд. веса в незапертых сосудах, а именно гидростатическим взвешиванием.

Замеченное поглощение влаги и воздуха заставило меня во всем дальнейшем исследовании держаться следующих правил:

1) Каждый раз для определений данного дня готовить новый безводный спирт. Все попытки сохранять безводный спирт оказались неудачными. Пробы закупоривания разными средствами были вполне безуспешны: чрез два или три дня замечались уже разности в уд. весах, заметные даже при довольно грубых определениях. Сохранение под колоколом над известью (не над серною кислотою, потому что она может изменять спирт и много поглощает его) было лучше всех других средств, но и то не устраняло неудобств. Приходилось сохранять в колбе, для того чтобы можно было прокипятить для изгнания воздуха, но тогда приходилось прикрывать простою пробкою, а это представляло мало гарантии даже при недолговременном сохранении. Для недолговременного сохранения стклянки с хорошо притертыми пробками и наполненные доверху спиртом лучше всех других средств. Было испытано и запаивание, но оно практически неудобно; притом во время открытия и вставления пробки с сифоном (для переливания) успевало поглощаться много воздуха и влажности, что зависело от неизбежного взбалтывания, происходящего при этом. Перепробовав эти средства, я при-

шел к тому, что не нашел удобного средства для сохранения безводного спирта, а потому и избегал его сохранения.

2) Употреблять безводный спирт для взвешиваний, определений уд. веса и т. п. возможно скоро после получения. Сокращение времени, при спокойствии, в котором оставались сосуды со спиртом во все время, значительно уменьшало поглощение влажности и воздуха. Спирт поглощает кислород и азот очень медленно, если имеет с ними прикосновение малою площадью. Потому-то стклянки, в которые собирался спирт, я употреблял не широкие, а высокие, суживающиеся кверху, и спирт собирался почти по самое горло стклянки. Все было приспособлено для того, чтобы такие стклянки с разными порциями перегонки не подвергались движению во время, протекающее между перегонкою и употреблением спирта. Обыкновенно, — если порции перегонки были нужны чрез несколько часов, — стклянки ставились под колокол над негашеною известью, чтобы устранить доступ влажного воздуха.

3) Все переливания спирта производились весьма осторожно в атмосфере сухого воздуха, избегая образования капель и струй, притом столь быстро, как возможно. Если требовалось перелить спирт из стклянки в прибор или отлить в другой сосуд, то в горло стклянки быстро вставлялась предварительно подобранная сухая (для того сохраняющаяся постоянно под колоколом над серною кислотою) пробка. В этой пробке два отверстия: в одно вставлен длинный конец сифона, который и опускался в спирт с хлористым кальцием. От свободного конца этой последней трубки идет каучуковая трубка. Вдувая в эту трубку воздух, заставим выливаться спирт чрез короткий конец сифона. Этот короткий конец хорошо пришлифован к одному из горлышек прибора для уд. весов. Этот прибор предварительно высушивался, на другое его горло надевалась каучуковая трубочка, кончающаяся трубкой с хлористым кальцием, и когда прибор был приготовлен, он соединялся с короткою ветвью сифона. Только тогда пробка с сифоном вставлялась в стклянку. Короткой ветви сифона был дан такой изгиб, чтобы прикрепленный к ней прибор имел горизонтальное положение. Это было необходимо для того, чтобы при наполнении

в приборе не образовалось капель и струй; чтобы спирт не растекался по стенкам, а чтобы новый, втекающий спирт сливался под слой находящегося уже спирта. При этом наполнении спирт в стклянке не приводился в движение и стклянка только в начале наполнения немного наклонялась, чтобы первый втекающий спирт образовал слой сперва малой поверхности. Хотя в описании эти приемы наполнения и кажутся сложными, но в практике они не представляют неудобств, потому что каучуковые трубки и легкость снаряда для уд. веса облегчают дело. Прибор придерживается одною рукою, другая свободна, и ею снимается каучуковая трубка со свободной трубки прибора и вставляется в горлышко его пробочка, запирающая прибор (для уд. веса), когда он весь наполнится спиртом.

4) Четвертое правило, которого советую держаться исследователям спирта: испытывать безводный спирт на содержание воздуха, смешивая с водою одну порцию этого спирта. Этого правила я держался все время, пока не убедился, что воздух не успевал поглощаться в заметных количествах не только при скором ходе перегонки, если для охлаждения действует только самый малый столб холодной воды в холодильнике, но и при спокойном сохранении спирта в стклянках, наполненных почти доверху. Это отсутствие заметных количеств воздуха в свежем, если так можно выразиться, спирте, зависит, конечно, от медленности поглощения газов жидкостями. Убедившись, что при описанных условиях спирт не содержит заметных количеств воздуха, я не кипятил спирта пред переливанием его, как делал одно время. Эта операция весьма неудобная, долгая и потому уже сопряженная с невыгодами другого рода.

Вслед за этим считаю необходимым описать тот перегонный снаряд, который был употреблен при большей части моих исследований. Было выбрано значительное количество одинаковых колб, емкостию около 2 л. Отверстия горл подобраны одинаковые, чтобы можно было заменять одну колбу другою, не переменяя пробки, соединяющей с холодильником. Для нагревания колбы употреблялась сперва малая ванна с кольцами, так что нагревание

производилось паром; но это вскоре оказало все свои неудобства, и с тех пор для нагревания служила чугунная ванна, диаметром и высотою около 16 см. В ванну наливалось столько воды, чтобы уровень ее был одинаков с уровнем спирта в колбе. Между колбою и стенкою ванны помещался в воду термометр. Колба и ванна укреплялись на стативе.[1]

Нагревание производилось спиртовою лампою. Здесь необходимо обратить внимание на то, что при всех способах приготовления спирта необходимо наблюдать, чтобы ванна, служащая для нагревания, имела столь возможно низкую температуру, только такую, какая нужна для правильного хода перегонки. Если температура будет выше 83—85°, то даже посредством извести невозможно получить столь безводного спирта, как при температурах ниже этой. На это обстоятельство первый обратил должное внимание Дринкуотер, но он не приводит фактов, заставляющих держаться указанного предела. На следующих страницах эти факты будут изложены.

В горло колбы вставляется пробка, тщательно прибранная и пропитанная с верхнего конца парафином, чтобы наименее пропускала влагу (каучуковые пробки здесь, к сожалению, не годны). В эту пробку проведен загнутый конец длинной внутренней трубки Либихова (сделанного из стеклянных и каучуковых трубок) холодильника. Нижний конец этой трубки (конечно, после того как на ней укреплена обхватывающая ее трубка) загнут вертикально вниз. На этот конец холодильника надета пробка, хорошо подходящая к целому ряду однообразных стклянок, служивших приемниками. Стклянки эти имеют емкость около 130 куб. см. Замена одной стклянки другою производилась при этом очень скоро и легко. Во время перегонки стклянка опускалась, скользя по вертикальному нижнему концу холодильника. Это делалось

---

[1] Для всех перегонок, прокаливаний, выпариваний, титрований и пр. нельзя не рекомендовать металлические, весьма удобные, прочные и недорогие стативы гейдельбергского механика Дезага.

для того, чтобы перегоняющийся спирт не падал каплями в приемнике, а скоплялся бы под слоем прежнего спирта. Для выхода и входа воздуха чрез пробку, закрепляющую приемник на нижнем конце холодильника, чрез эту трубку проходила трубка, загнутая вниз и оканчивающаяся трубкою с хлористым кальцием. Только при этом устройстве перегонного снаряда было возможно сократить время сборки частей, удобно отбирать порции, устранить по возможности доступ новых частей влажного воздуха и вести перегонку по желанию скорее или медленнее.

Конечно, не сразу мне удалось дойти до вышеприведенных приемов, и оттого многие опыты, которые были сделаны ранее этого, отличались несогласием результатов. Эти опыты были оставлены, некоторые повторены, объяснение для других стало ясным из замеченных фактов. Далее привожу только ряд окончательных выводов относительно разных способов отнятия от спирта последних частей воды.

Прокаленный поташ составляет весьма хорошее средство отнимать воду от спирта, содержащего менее 99% воды, но затем он действует неверно и при всех стараниях с поташом мне не удалось получить спирта, имеющего уд. вес менее 0.78970 $\frac{20}{4}$°Ц. Так например, порегонка восьмой порции с измельченным поташом, взятым в таком количестве, что спирт только смачивал поташ, дала следующие результаты (первые две порции не определены):

Третья порция	. . . . 0.78972	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n° 30
Четвертая »	. . . . 0.78976	»	31

Сравнивая с результатами первого испытания (стр. 119) и с результатами Ловица, должно заключить, что больше воды отнять поташ и не может.

Хлористый кальций также служит хорошим первоначальным средством для отнятия воды, но последних следов не отнимает. Спирт первой порции стоял 3 дня над сплавленным хлористым

кальцием (на литр спирта 1 фунт хлористого кальция). При осторожной перегонке разные порции имели уд. веса:

Первая	порция	. . . . 0.79031	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n°	32
Вторая	»	. . . . 0.79002	»		33
Третья	»	. . . . 0.78980	»		34
Четвертая	»	. . . . 0.78963	»		35
Пятая	»	. . . . 0.78965	»		36
Шестая	»	. . . . 0.79047	»		37

При конце перегонка уже замедлилась и нужно было темпера туру ванны поднять, чтобы выделить шестую порцию. Очевидно, что при этом хлористый кальций уступил часть воды спирту. Отдельно собранные порции четвертая и пятая были перегнаны вновь над хлористым кальцием (в маленькой колбе), первая треть была отброшена, вторая имела уд. вес:

при $\frac{20}{4}$ °Ц 0.78967 n° 38

Эту прибыль в уд. весе должно приписать переливаниям и малости перегонявшегося количества спирта. Во всяком случае я не ждал лучшего результата от хлористого кальция и потому оставил пробы с ним. Когда впоследствии установились все мои приемы, я сделал еще одну перегонку с хлористым кальцием. Взята была седьмая порция спирта (которая в свежем состоянии имела уд. вес 0.78973), первые две порции перегонки не определялись, а следующие имели уд. вес:

Третья	порция	. . . . 0.79000	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n°	39
Четвертая	»	. . . . 0.78962	»		40
Пятая	»	. . . . 0.78960	»		41
Шестая	»	. . . . 0.78992	»		42

Результат — столь сходный с предыдущим, что нет сомнения в том, что при употребленных приемах хлористый кальций не дает спирта низшего уд. веса, чем 0.78960. Правда, что этот спирт уже более безводен, чем тот, который получен в большом виде и посредством поташа,

но с известью получается гораздо высший и более уверенности в получении, чем при хлористом кальции. Разность этих результатов от Гей-Люссака и других ничтожна, если только допустить, что он не разделял порций. Делезенн, Гувенен и другие получили больший уд. вес, конечно, потому что не приняли каких-либо предосторожностей, без которых всегда получается больший уд. вес. Результат Дюма и Буле ниже нашего (0.7890 при $\frac{20}{4}$ °Ц; стр. 120) по крайней мере на 0.0006; но должно заметить, что Дюма и Буле в другой части своего мемуара об эфире[1] приводят определения уд. веса даже самого эфира, для исследования образования которого и предпринята была вся работа, только с тремя десятичными знаками, а потому должно полагать, что точность их результатов не достигает четвертой десятичной. Притом они не дают указания на то, при какой температуре принята вода за единицу, а это может иметь влияние на изменение уд. веса до полного согласия с определением Гей-Люссака и других, если только допустить (что, впрочем, мало вероятно), что Дюма и Буле относили свои уд. веса к воде при наибольшей плотности и делали поправку на взвешивание в воздухе, потому что тогда получим 0.7898 при $\frac{20}{4}$ °Ц.

Обожженный медный купорос дал результаты такие же, как хлористый кальций. Полученные порции имели уд. веса:

Первая порция	0.79022	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n° 43
Вторая »	0.78970	»	44
Третья »	0.78961	»	45
Четвертая »	0.79000	»	46

Этот результат лучше результата Дринкуотера, который получил (с медным купоросом) порции 0.79470 и 0.79472 при $\frac{60}{60}$ °Ф, или с поправкою на взвешивание в воздухе 0.79038 при $\frac{20}{4}$ °Ц.

[1] Ann. ch. phys., *36*, 299, 1827; уд. вес эфира 0.713 при 20° Ц.

Бертело́ и Сен-Жиль в своем весьма замечательном исследовании об образовании сложных эфиров[1] рекомендуют для получения безводного спирта употреблять перегонку с окисью бария (безводный барит). Это же вещество они рекомендуют как средство для указания безводного спирта — в безводном спирте окись бария растворяется и сообщает ему желтый цвет. Как средство того и другого рода окись бария мало пригодна к делу. Если для испытания взять мало окиси бария, то явление неясно, получается остаток (вероятно, углекислого барита); если же взять чуть немного более (например, полграмма на пробирный цилиндр), то в спирте, содержащем немного воды, спустя некоторое время появляется желтое окрашивание, потому что барит сперва отнимает воду; если же спирт был действительно безводный, то явление также совершается не тотчас, а спустя некоторое время, правда более короткое. Как средство для отнятия последних следов воды от спирта, барит имеет то главное преимущество пред известью, что при барите можно узнать по появлению желтого цвета образование безводного спирта. Но этот желтый цвет едва ли не показывает начала разложения спирта. Для опыта был взят спирт уд. веса 0.7896 при $\frac{20}{4}$°Ц, полученный при перегонке с известью.

В двух колбах окись бария была облита этим спиртом и смесь оставлена в покое при обыкновенной температуре. В течение 6 часов не было заметно окрашивания (вечером, кажется, оно появилось, но нельзя было быть уверенным), на утро цвет жидкости в одной колбе был слабо-желтый, в другой оранжево-желтый. Первая жидкость немедленно была перегнана и дала порции, имевшие уд. вес:[2]

---

[1] Berthelot et Péan de Saint-Gilles. Ann. ch. phys., *45*, *46*, 1862.

[2] Когда в первый раз я делал перегонку с баритом, то получил спирт уд. веса 0.78963, что, конечно, зависело от того, что не разделялись порции и не было принято предосторожностей против поглощения воды и влажности. Бертело советует сливать пожелтевший спирт с барита, но это переливание не безопасно от поглощения влаги, а потому оно не было мною употреблено.

Первая	порция	0.78965	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n° 47
Вторая	»	0.78953	»	48
Третья	»	0.789472	»	49
Четвертая	»	0.789460	»	50
Пятая	»	0.789453	»	51
Шестая	»	0.789458	»	52

Этот результат был получен уже тогда, когда перегонка с известью дала спирт столь же малого уд. веса.

По прошествии недели был подвергнут перегонке спирт с баритом в другой колбе. Цвет спирта был уже оранжевый. Первые и последние порции не были определены.

Третья	порция	0.78953	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n° 53
Четвертая	»	0.78956	»	54
Пятая	»	0.78950	»	55

Это показало мне, что есть какие-то причины изменения, хотя очень малого, спирта при долгом стоянии с баритом. Между выгодами употребления барита должно заметить, что его можно употреблять мало (у меня было около 200 г на литр или около того спирта), результат все-таки будет хорош, если соблюдать все предосторожности и если перегонять тотчас, как только появится желтое окрашивание. Извести должно брать много и нет признака, могущего показать образование безводного спирта. В последнее время я всегда прибавлял к извести кусочек барита, и это давало возможность судить о безводности по появлению желтого цвета.

В 1859 г. в лаборатории Вюрца я слышал, что для получения безводного спирта там обрабатывают спирт натрием и перегоняют с небольшим количеством натрия. Занимаясь явлениями капиллярности и расширения жидкостей, я приготовлял безводный спирт этим способом. Практически этот способ неудобен, хотя и скор. Уд. вес полученного спирта был определен мною тогда два раза и дал числа 0.79459 при $\frac{16.40}{4}$ °Ц и 0.79456 при $\frac{16.42}{4}$ °Ц,

т. е. среднее число 0.794575 при $\frac{16.41^\circ}{4^\circ}$ или 0.79154 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$. Полагая, что причина получения столь большого уд. веса состояла в недовольно осторожном обращении со спиртом при наполнении, перегонке и т. п., я вновь испытал указанный способ получения спирта. Чтоб сделать его более удобным, натрий был употреблен не в отдельном состоянии, а в сплаве со ртутью. Амальгама натрия представляет многие удобства: она все время остается на дне,[1] реагирует ровно, с безводным спиртом водорода при обыкновенной температуре не выделяет (если не поглощается влаги), а со спиртом, даже имеющим уд. вес 0.790 $\frac{20}{4}$ °Ц, отделяет водород; во все время перегонки дает водород, который гораздо менее растворим в спирте, чем азот и кислород, и т. д. Легкость приготовления и всех операций с амальгамой натрия говорит в пользу ее предпочтения натрию. Для опытов служила кристаллическая амальгама, содержащая около 8% натрия. Когда был взят спирт уд. веса 0.790 $\frac{20}{4}$ °Ц, то первая порция, полученная при перегонке (через час, когда при обыкновенной температуре совершенно почти прекратилось отделение водорода), имела уд. вес:

Первая порция	0.78962	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n° 56
Вторая »	0.78970	»	57

В другой раз был взят спирт в 97.5% веса; он дал следующие результаты:

Первая порция	0.78993	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n° 58
Вторая »	0.78983	»	59
Третья »	0.78974	»	60

Это показывает, что до некоторой степени амальгама действует быстро и хорошо, но ниже 0.7896 она спирта не дает.

[1] Натрий хотя тяжелее крепкого спирта, но всплывает на поверхность его, вследствие быстрого отделения водорода; в безводном спирте натрий на холоду тонет, но при нагревании всплывает по той же причине.

При перегонках с амальгамою натрия замечается, что вместе со спиртом постоянно перегоняется ртуть, маленькая капля которой скопляется в приемнике. Заметив это, я испытал реакцию спирта — она оказалась слабо щелочною. Прибавление небольшого количества серной кислоты и выпаривание всей массы показало, что в полученном спирте находилось натровое соединение, и потому образовался осадок сернонатровой соли. Это показывает, что натрий, в виде ли металла или в виде этилового натрия, или просто в виде водной окиси, отчасти перегоняется с парами спирта. Нельзя приписать появление его ни растворению натра из стекла, потому что тогда был бы натр в спирте других приготовлений (а его там не было); ни перебрасыванию, потому что пары спирта должны восходить, по крайней мере, на высоту 25 см и должны проходить чрез жидкость, постоянно накопляющуюся в верхней части холодильника и оттуда отчасти обратно стекающую в колбу. Во всяком случае эти факты заставили меня вскоре оставить способ отнятия воды посредством амальгамы натрия.

Остаётся изложить опыты с известью; но их было сделано столь много, что перечисление всех попыток было бы утомительно. Перехожу прямо к важнейшим результатам.

Известь должна быть жирная, жесткая действует очень медленно; она должна быть свежею, чтоб не было подмеси гидрата, иначе последние порции получаются с бо́льшим количеством воды, чем обыкновенно. Куски извести должны наполнять колбу, так чтобы уровень спирта был ниже поверхности извести. Пробы пропускания паров почти безводного спирта чрез известь были неудовлетворительны, вероятно, потому что снаряд вышел довольно сложным. Смесь спирта с известью в хорошо закрытом (каучуковою пробкою) сосуде сохраняется весьма долго, но долгое стояние при обыкновенной температуре не приносит никакой выгоды относительно крепости получающегося спирта; если дан спирт в 99%, то после двухдневного стояния получается такой же результат, как и после 7 месяцев. Если смесь стояла недолго, например часа два или три, то прежде, чем перегонять,

ее должно продержать при температуре около 50—60° Ц по крайней мере полчаса, иначе известь не отнимет всей воды. Во всяком случае, чтобы получить действительно безводный спирт посредством извести, должно принять не только все вышеописанные предосторожности, но и иметь спирт уд. веса не более как 0.792 $\frac{20}{4}$ °Ц. Если взят спирт более водный, то нельзя быть уверенным в получении безводного спирта. Это обстоятельство объясняется ближайшим рассмотрением явлений, сопровождающих перегонку спирта с известью. Привожу для примера определения уд. веса разных порций.

Спирт 95.5% веса стоял три недели с известью:

Первая	порция	0.79206	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n° 61
Вторая	»	0.79007	»	62
Третья	»	0.78993	»	63
Четвертая	»	0.78990	»	64
Пятая	»	0.78990	»	65
Шестая	»	0.79005	»	66
Седьмая	»	0.79083	»	67

Спирт из седьмой порции (уд. вес около 0.790 $\frac{20}{4}$ °Ц) стоял 2 дня с известью, взятою в таком количестве, что спирт не покрывал извести:

Первая	порция	0.78963	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n° 68
Вторая	»	0.78946	»	69
Третья	»	0.789442	»	70
Четвертая	»	0.789456	»	71
Пятая	»	0.789442	»	72
Шестая	»	0.789473	»	73

Те же самые условия опыта, но уровень спирта был на 2—3 см слоя выше кусков извести:

Первая	порция	0.78995	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n° 74
Вторая	»	0.78963	»	75
Третья	»	0.789528	»	76
Четвертая	»	0.789463	»	77
Пятая	»	0.789460	»	78
Шестая	»	0.789537	»	79

Все опыты показывают, что при перегонке в ванне не выше 83—85°, если весь дистиллат делится на 6—7 порций, первые две порции имеют уд. вес выше, чем следующие за тем порции. Причину должно искать, во-первых, в том, что в первой порции находится вся вода, бывшая в воздухе и на стенках приборов; во-вторых, в том, что первое нагревание содействует выделению воды. Другой общий факт гораздо менее понятен — последняя порция имеет больший уд. вес, чем предшествующие. Полагая, что это зависит оттого, что спирт способен при некоторой температуре отнимать воду от известкового гидрата, я сделал следующий опыт: в колбу, наполненную известью, понемногу влил граммов 20 воды, чтобы погасить часть извести, потом был влит спирт седьмой порции, смесь оставлена на 2 дня и перегнана:

Первая	порция не определена.			
Вторая	»	. . . . 0.79025 при	$\frac{20}{4}$ °Ц	n° 80
Третья	»	. . . . 0.79008	»	81
Четвертая	»	. . . . 0.79036	»	82
Пятая	»	. . . . 0.79049	»	83

Очевидно, по сравнению с определениями n° 69, 70, 71 и 72, что спирт отнял воду от извести. Когда это было доказано, стало понятным, почему под конец спирт получается водянистым: отношение между количеством спирта и воды увеличивается весьма значительно под конец перегонки и потому выделяется больше последней. Можно также полагать, что при получении последней порции нагревание массы увеличивается и тем изменяется относительная прочность двойных соединений, образующихся из воды, спирта и извести. Во всяком случае, впрочем, несомненно, что закон масс и здесь, как во всех реакциях, имеет свое значение: явление изменяется по относительному содержанию между водой, известью и спиртом. Не исследуя это явление ближе, я искал пока только хорошего в практике способа — наверное получать спирт определенного уд. веса.

При выполнении всех вышеуказанных приемов и предосторожностей, отбрасывая первую, вторую и последние порции,

взявши спирт не менее как в 0.790 уд. веса $\left(\text{при } \frac{20}{4}\,^\circ\text{Ц}\right)$, можно быть уверенным в получении спирта, имеющего уд. вес

$$\text{от } 0.78944 \text{ до } 0.78946 \text{ при } \frac{20}{4}\,^\circ\text{Ц}$$

Так как разность на 0.00002 находится в пределах погрешностей наблюдения, то указанные пределы характеризуют один определенный спирт.

Итак, есть возможность посредством перегонки с баритом и известью получать наверное один и тот же спирт, имеющий уд. вес

$$0.78945 \text{ при } \frac{20}{4}\,^\circ\text{Ц}$$

Спрашивается, не содержит ли он воды или каких-либо подмесей?

Этот вопрос долго занимал меня, и я пробовал разными путями решить его. Некоторые перепробованные способы (определение упругости паров, уд. веса паров и др.) оказались вполне неприменимыми; я их не описываю. Другие способы испытания дали неясные или сомнительные результаты, например испытание баритом, нагревание со средними сухими сложными эфирами в запаянной трубке (способ Бертело), проба цинкэтилом и др. Все эти попытки хотя и стоили много времени, но не стоят описания, потому что не дали никаких точных результатов при сравнительном испытании спиртов, имеющих уд. вес 0.78945 и 0.7897—0.7896 при $\frac{20}{4}\,^\circ$Ц. Чувствительнее всех других испытаний все-таки было нагревание со средним сухим сложным эфиром. Но должно заметить, что получение среднего сухого эфира, например уксусного, есть дело весьма затруднительное, если требуется абсолютное отсутствие воды, которое здесь узнается легко — простым нагреванием в запаянной трубке несколько часов при 150—200°. Если есть малая подмесь воды, эфир сделается при этом кислым. Если средний сухой эфир смешать (при соблюдении всех предосторожностей для устранения влажности)

со спиртом уд. веса 0. 78945, то даже после нагревания в течение 30 часов (в три промежутка) реакция остается средняя. Если взять спирт уд. веса 0.790 при $\frac{20}{4}$ °Ц, то после 4 часов появляется реакция, уже ясно довольно кислая; но если взять промежуточный спирт, то результат сомнителен, что легко объясняется весьма малым количеством могущей образоваться кислоты.

Самыми положительными доказательствами в пользу безводности и вообще чистоты спирта, имеющего при 20° уд. вес 0.78945, я считаю следующие:

Такой спирт не отдает более воды извести, как долго ни нагревался бы с нею. При перегонке спирта вместо приемника была поставлена (когда уже отогнались две первые порции) колба с известью, только что вновь прокаленною и остывшею под колоколом над серною кислотою. В эту колбу собраны были третья, четвертая и пятая порции от двух перегонок. Колба была снабжена восходящим холодильником, оканчивающимся длинною трубкою с хлористым кальцием. В этом состоянии прибор был нагрет в паровой ванне, так что шла очень быстрая перегонка, но пары сгущались и падали обратно. Такое нагревание продолжалось 3 часа, потом нагревание было уменьшено, так что только немного спирта доходило в нижнюю часть холодильника, и в этом состоянии нагревание продолжалось часов 6. Потом колба была закупорена и завязана, и на ночь оставлена при температуре около 40° Ц. На утро была сделана перегонка и получились порции:

Первая	0.789502	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n° 84
Вторая	0.789443	»	85
Третья	0.789453	»	86
Четвертая	0.789447	»	87

Второе доказательство есть самое элементарное, но в то же время одно из самых сильных; это перегонка спирта в отдельности. От двух перегонок были собраны в колбу средние пор-

ции со всею возможною осторожностию. Уд. вес такой смеси, определенный в сосудах D и E, был:

$$0.789452 \text{ и } 0.789463 \text{ при } \frac{20}{4}\,^{\circ}\text{Ц} \quad n^{\circ}\,88 \text{ и } 89$$

Среднее 0.789457. Из этой колбы тотчас произведена перегонка и собранные продукты составили 5 порций. Уд. веса их были следующие:

Первая	. . . . 0.78963	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n° 90
Вторая	. . . . 0.789450	»	91
Третья	. . . . 0.789463	»	92
Четвертая	. . . . 0.789443	»	93
Пятая	. . . . 0.789453	»	94

Первая порция получила свою влагу, конечно, от воздуха, стенок приборов и т. п., все же следующие порции представляют, в пределах погрешностей наблюдения, совершенно один и тот же уд. вес, какой имел взятый спирт. Среднее из четырех последних порций есть 0.789452.

Повторение этого опыта убедило меня, что при перегонке спирта уд. веса 0.78945 не образуется спирта более легкого и более тяжелого. Если взять спирт уд. веса 0.7900—0.7896, то разность продуктов очень ясна, две или три первые (и последняя хоть в малой степени) порции имеют высший уд. вес, чем следующие. Например, перегонка спирта $0.78962\frac{20}{4}$ °Ц, который был получен при употреблении хлористого кальция и собран от разных перегонок (порции сохранялись под колоколом с хлористым кальцием и пред определением уд. веса их смесь была прокипячена и охлаждена в сухой атмосфере); эти перегонки дали следующие числа:

Первая	порция 0.78989	при $\frac{20}{4}$ °Ц	n° 95
Вторая	» 0.78975	»	96
Третья	» 0.78960	»	97
Четвертая	» 0.78962	»	98

Необходимо заметить, что безводный спирт, полученный с известью, имеет особый, слабый характеристический запах, которого не

замечается у самого крепкого спирта, получающегося чрез простую отгонку очищенного спирта. Этот последний имеет очень слабый, нежный, если можно так выразиться, запах эфиров.

Замечательно то, что при перегонке известкового безводного спирта в отдельности этот запах значительно уменьшается. Ни одна из порций не имеет уже того резкого запаха, какой был прежде во всей массе. Из этого должно вывести заключение, что пахучее вещество спирта отлично от него и подмешано к нему в столь ничтожных количествах, что значительное уменьшение его не оказывает влияния на уд. вес.

Третье и самое, конечно, лучшее доказательство значительной (в пределах точности определения уд. веса) чистоты безводного спирта, полученного с известью, — составляет то, что смешение этого спирта с водою дает спирт точно таких же свойств, как и спирт, полученный прямою отгонкою из очищенного спирта. Эту пробу делал Фоунс. В моих исследованиях находится ясное подтверждение справедливости этого факта. Сличение полученных мною чисел с числами Гильпина показывает, что в пределах точности моих и его наблюдений существует полное согласие. Но это сравнение еще не вполне доказательно, потому что Гильпину свойственны довольно значительные погрешности. Три отдельные наблюдения, нарочно для этой цели предпринятые мною, показали, что и в пределе точности моих наблюдений спирты оказываются тождественными: будут ли они получены из безводного спирта или приготовлены чрез смешение воды с крепким спиртом, отогнанным из слабого очищенного спирта. Факты, служащие для этих сравнений, и часть самих сравнений приведены в последней главе, а потому и не останавливаюсь более на них.

Чтобы дополнить необходимые сведения о безводном спирте, я определил, принимая все известные предосторожности, его температуру кипения. Она по трем определениям, после поправки на температуру ртути и на высоту барометра (пользуясь данными Реньо), была:

78.302; 78.300 и 78.307°,

с точностию до 0.01°. Следовательно, она выше той (78.28°), которую Реньо определил по своим исследованиям о давлении паров безводного спирта. Разность ничтожна и, может быть, зависит от неполной чистоты спирта, употребленного Реньо, а может быть, и от термометров.

Для определения расширения спирта был употреблен способ уд. весов. Так как самые точные наблюдения можно делать при 0° и при обыкновенной температуре, то и были сделаны преимущественно эти определения.

Первое определение четвертой порции, уже упомянутой под n° 87:

Уд. вес при $\frac{0}{4}$ °Ц	0.806263	n° 99
» » » $\frac{19.37}{4}$ °Ц	0.789979	(87)
» » » $\frac{27.99}{4}$ °Ц	0.782683	100

Это определение сделано в сосуде E и заключает среднюю погрешность не более 0.00002.

Второе определение в приборе Д. Спирт из третьей порции, упомянутой под n° 92:

Уд. вес при $\frac{0}{4}$ °Ц	0.806260	n° 101
» » » $\frac{9.89}{4}$ °Ц	0.797979	102
» » » $\frac{15.06}{4}$ °Ц	0.793620	103
» » » $\frac{20.01}{4}$ °Ц	0.789455	(92)

Для третьего и четвертого определения был взят спирт четвертой порции от особой перегонки. Третье определение — в приборе E, четвертое — в приборе D. Третье определение:

Уд. вес при $\frac{0}{4}$ °Ц	0.806250	n° 105

Уд. вес при			$\frac{15.18}{4}$ °Ц	0.793521	n° 106
»	»	»	$\frac{29.96}{4}$ °Ц	0.781013	107

Четвертое определение.

Уд. вес при			$\frac{0}{4}$ °Ц	0.806243	n° 108
»	»	»	$\frac{10.38}{4}$ °Ц	0.797553	109
»	»	»	$\frac{19.59}{4}$ °Ц	0.789485	110
»	»	»	$\frac{30.83}{4}$ °Ц	0.780247	111

Интерполируя по способу наименьших квадратов и принимая во внимание, что в шестой десятичной во всяком случае уже заключается погрешность, получим выражение для уд. веса безводного спирта, отнесенного к воде при наибольшей плотности:

$$d_t = 0.80625 - 0.0008340t - 0.00000029t^2.$$

Это выражение дает уд. веса безводного спирта:

При	0° Ц	уд.	вес	0.80625
»	5	»	»	0.80207
»	10	»	»	0.79788
»	15	»	»	0.79367
»	20	»	»	0.78945
»	25	»	»	0.78522
»	30	»	»	0.78096.

Сличим определенное таким образом расширение безводного спирта с результатами других наблюдателей: Коппа, Гей-Люссака (по вычислению Пулье), Мунке и Баумхауэра.

Объем безводного спирта при разных температурах, принимая объем при 0° Ц за единицу, по данным нескольких наблюдателей:

	По Гей-Люссаку (Пулье)	По Мунке	По Коппу	По Баумхауэру	По моим определениям
При 10° Ц	—	1.01044	1.01052	1.0103	1.01049
» 15	1.01472	1.01586	1.01585	1.0156	1.01585
» 20	—	1.02138	1.02128	1.0210	1.02128
» 30	1.03094	1.03271	1.03242	1.0321	1.03238

В пределе погрешности моих определений (около 0.00005) числа, полученные мною, тождественны с числами Коппа, а потому поправка (выноска, стр. 119), сделанная по данным Коппа, оказывается вполне справедливою. Впрочем, это согласие было для меня неожиданно, потому что Копп имел спирт другого уд. веса, а именно: 0.79277 при $\frac{20}{4}$ °Ц, т. е. более водянистый. Такое согласие можно приписать или случайности, или малому изменению в расширении спирта по прибавлении к нему небольшого количества воды. Из дальнейших исследований оказалось, что последнее справедливо.

Излагая способы получения безводного спирта, я коснулся тех причин, которые, по моему мнению, объясняют различие полученных мною результатов от результатов других наблюдателей.

Эти причины достаточно объясняют замеченные разности, а потому, не останавливаясь на этом предмете, перехожу к результатам определения уд. весов смесей спирта с водою около точки наибольшего сжатия. Изложение этого предмета не отнимет много времени у моих читателей, хотя в практическом выполнении оно стоило мне не меньшего труда, чем и разработка вопроса о безводном спирте.

Глава четвертая

О НАИБОЛЬШЕМ СЖАТИИ, ПРОИСХОДЯЩЕМ ПРИ ВЗАИМНОМ РАСТВОРЕНИИ БЕЗВОДНОГО СПИРТА И ВОДЫ

Сравнивая определения разных наблюдателей и принимая во внимание наибольшую погрешность их наблюдений, можно вывести, что наибольшее сжатие происходит при 44—49% веса спирта. На основании этого, желая с возможною точностию определить состав той смеси спирта и воды, которой при разных температурах соответствует наибольшее сжатие, я исследовал смеси, содержащие от 40 до 50% безводного спирта. Это исследование состоит из двух главных частей: приготовления смесей и определения их уд. веса. Опишу первое, второе изложено во второй главе.

Для смешения употреблялись особые, сделанные Гейсслером в Петербурге, легкие стеклянные сосуды, вместимостию от 100 до 150 куб. см, с легкими (внутри пустыми) пробками. Было обращено особое внимание на тщательность пришлифовки пробок. Первоначально были определены воздухоизмещаемость и абсолютный вес каждого из трех употреблявшихся сосудов. Для смешений употреблялась дистиллированная вода, особо приготовленная, прокипяченная и не содержащая воздуха, потому что она охлаждалась в колбе,[1] закупоренной во время кипения. Безводный

[1] Колбы, которые в прошлом году приготовлял Ритинг, негодны были для этого — вода растворяла заметное количество стекла; я употреблял колбы, купленные мною в Гейдельберге, потому что они оказались пригод-

спирт для смешений приготовлялся в тот же день и сохранялся возможно короткое время. При вливании его употреблялись все предосторожности, какие описаны в предыдущей главе. Сперва вливалась вода посредством трубки, идущей со дна той колбы, в которой находилась вода, и доходящей до дна прибора, назначенного для смешения. Этим устранялось до некоторой степени поглощение воздуха водою. Количество вливаемой воды заранее приблизительно определялось по емкости сосуда, служащего для смешения, по высоте слоя воды. Воду я вливал прежде спирта потому, что она менее летуча и более тяжела, чем спирт. Занимая нижний слой, она почти не смешивалась со спиртом после его прилития. Это отсутствие смешения было необходимо для того, чтобы избежать нагревания, которое потребовало бы охлаждения пред взвешиванием и, следовательно, отдалило бы взвешивание, следующее после прилития спирта.

Когда было влито надлежащее количество воды, тогда производилось взвешивание сосуда с водою, замечались температура и состояние барометра и таким образом получались величины, необходимые для определения истинного веса воды. Способ взвешивания и поправок тот же, какой описан во второй главе.

Когда сосуд с водою был взвешен, вливался со всеми предосторожностями безводный спирт до определенного объема. Для этого переливания употреблялся способ, описанный на стр. 90, с тем различием, что свободный конец сифона, служащего для переливания, вправлялся в одно из отверстий пробки, подходящей к горлу сосуда, служащего для смешения. В другом отверстии укреплена трубка, кончающаяся трубкою с хлористым кальцием. Спирт приходилось вливать струею, но струя направлялась на стенку вкось, чтобы не было брызг. Вливаемый спирт ложился слоем поверх воды. Не перемешивая, сосуд с водою и

ными. Ныне Ритинг доставил мне пробы стекла нового приготовления. Доставленные колбы оказались сделанными из стекла, вполне нерастворимого при обыкновенных условиях опыта.

спиртом (конечно, запираемый тотчас после отнятия сосуда со спиртом) переносился на весы и взвешивался. Особая проба показала, что при этом температура смеси повышается не более как на 0.5° Ц, что имеет малое влияние на точность поправки взвешивания. Объем воды и спирта (что нужно для поправки взвешивания) вычислялся по их весу и температуре, замечаемой тотчас после смешения в стклянках, из которых вливались спирт и вода. Итак, при вычислении все взвешивания исправлены на взвешивание в воздухе. Если при этой поправке и сделана погрешность вследствие недостаточно точного определения объема взвешиваемой жидкости, то эта погрешность отзовется на проценте весьма малою величиною, потому что вся-то поправка на взвешивание в воздухе не превосходит 0.008 весового процента.

Так как вес смеси спирта и воды не был ни разу менее 90 г, то, определяя наибольшую погрешность процента, подобно тому как на стр. 17, получим, что она не более 0.0045, если принять даже, что погрешность при взвешивании пустого сосуда = 0.0005, а при взвешивании сосуда с водою и спиртом она = 0.002. А такая ошибка в проценте даст при спиртах от 40 до 54% веса, разность в уд. весе не более 0.000010, а потому погрешность в проценте во всяком случае должно считать очень малою сравнительно с погрешностию в уд. весе.

Тотчас по окончании взвешивания воды и спирта жидкость в сосуде перемешивалась сперва осторожным взбалтыванием, чтобы видеть, отделяются ли при смешении пузырьки газа или нет. Если замечались пузырьки (что случилось два раза), то смесь не употреблялась для исследования, потому что содержание азота и кислорода в спирте значительно увеличивает его вес, а именно: если 50 куб. см спирта поглотят наибольшее (для температуры 15° Ц) количество азота и кислорода, то вес их увеличится почти на сантиграмм. Если не принимать во внимание этого обстоятельства, можно иметь в проценте погрешность до 0.02. Когда при первом осторожном смешении не отделялось пузырьков, тогда смешение производилось сперва вращением

сосуда около оси (чтобы спирт не попал в пространство между пробкою и стклянкою), потом простым взбалтыванием, продолжавшимся минуты две и повторявшимся чрез некоторый промежуток. Этим, конечно, вводился в раствор воздух, но поглощение воздуха водянистыми спиртами весьма мало и оставление на некоторое время, или всякий другой способ смешения, влечет за собой большие ошибки от испарения спирта. Сосуд со смесью после взбалтывания помещался прямо в тающий лед для охлаждения. По временам он вынимался и взбалтывался. Когда смесь охлаждалась, ею наполнялся сосуд для уд. веса тем же путем, как и при определении уд. веса безводного спирта. Определения уд. веса производились сперва при 0°, потом при температуре около 10°, около 15°, около 20° и около 30°. Для некоторых смесей делалось определение в двух сосудах. Для некоторых смесей сделаны были также определения в приборах G и F при температурах около —15° и при температурах около 40 и 50°; но эти определения не полны, содержат в себе довольно значительную погрешность в определении температуры (потому что ванны не постоянны), требуют повторения, и потому не привожу их теперь, надеясь вскоре привести их в порядок, пересмотреть, дополнить и особенно определить уд. веса воды и спирта при столь низких температурах. Несмотря на значительные погрешности для температуры —15°, вычисляемое наибольшее сжатие приходится при ней, судя по сделанным мною наблюдениям, в том же месте, как и для других температур. Чтобы проверить, не происходит ли при довольно продолжительных операциях (пяти определениях уд. веса) какого-либо ощутительного изменения в уд. весе спирта (от испарения), два раза был определен вторично уд. вес при температуре около обыкновенной (15° Ц); оказалось, что замеченные разности не превышают предела погрешностей наблюдения.

Перечисляю численные результаты, полученные для температур от 0 до 30° Ц, начиная со спиртов, содержащих наименее безводного спирта. Все уд. веса отнесены к воде при наибольшей ее плотности.

I. Спирт, содержащий 39.890% по весу безводного спирта; определения в приборе D:

При	0° Ц	уд.	вес	0.949543	n° 112
»	9.78	»	»	0.942900	113
»	15.20	»	»	0.939077	114
»	25.83	»	»	0.931258	115

II. Спирт, содержащий 40.137% по весу безводного спирта, имеет уд. веса (определения в приборе E):

При	0° Ц	уд.	вес	0.949101	n° 116
»	10.72	»	»	0.941802	117
»	14.39	»	»	0.939171	118
»	17.37	»	»	0.937029	119
»	20.01	»	»	0.935081	120
»	30.72	»	»	0.927042	121

Тот же самый спирт, определения в приборе D:

При	0° Ц	уд.	вес	0.949078	n° 122
»	14.40	»	»	0.939168	123

III. Смесь, содержащая 42.003% безводного спирта по весу; определения в приборе E:

При	0° Ц	уд.	вес	0.945620	n° 124
»	10.42	»	»	0.938323	125
»	15.01	»	»	0.934970	126
»	20.30	»	»	0.931037	127
»	31.20	»	»	0.922656	128

Тот же спирт, прибор F:

При	0° Ц	уд.	вес	0.945631	n° 129

Тот же спирт, прибор G:

При	0° Ц	уд.	вес	0.945617	n° 130
»	15.93	»	»	0.934298	131

IV. Содержание безводного спирта 43.807% веса, определения в приборе E:

При	0° Ц	уд.	вес	0.942091	n° 132
»	10.13	»	»	0.934883	133
»	15.98	»	»	0.930500	134
»	30.05	»	»	0.919643	135

V. Содержание безводного спирта = 44.992% по весу, определения в приборе E:

При	0° Ц	уд.	вес	0.939791	n° 136
»	9.78	»	»	0.932720	137
»	15.17	»	»	0.928638	138
»	20.30	»	»	0.924715	139
»	30.02	»	»	0.917102	140

Тот же спирт, прибор G:

При 0° Ц уд. вес 0.939781 n° 141

Тот же спирт, прибор E, поверочное определение:

При 15.23° Ц уд. вес 0.928620 n° 142

VI. Содержание безводного спирта 45.723%, прибор D:

При	0° Ц	уд.	вес	0.938333	n° 143
»	10.10	»	»	0.930950	144
»	15.30	»	»	0.927008	145
»	21.02	»	»	0.922580	146
»	29.83	»	»	0.915659	147

VII. Содержание безводного спирта 46.170% по весу, прибор E:

При	0° Ц	уд.	вес	0.937420	n° 148
»	10.32	»	»	0.929871	149
»	14.83	»	»	0.926408	150
»	20.10	»	»	0.922321	151
»	29.93	»	»	0.914592	152

Тот же спирт, в том же приборе, после небольшого добавления спирта того же процентного содержания, поверочное определение:

При	0° Ц	уд.	вес	0.937417	n° 153
»	15.10	»	»	0.926209	154

Тот же спирт, прибор F:

При 0° Ц уд. вес 0.937435 n° 155

Тот же спирт; прибор G:

При 0° Ц уд. вес 0.937402 n° 156

VIII. Процентное содержание безводного спирта = 47.925; прибор E:

При	0° Ц	уд.	вес	0.933750	n° 157
»	11.01	»	»	0.925548	158
»	15.83	»	»	0.921829	159
»	19.93	»	»	0.918611	160
»	30.70	»	»	0.910101	161

IX. Содержание безводного спирта = 49.504% по весу, прибор D:

При	0° Ц	уд.	вес	0.930451	n° 162
»	9.97	»	»	0.922942	163
»	14.93	»	»	0.919095	164
»	20.02	»	»	0.915089	165
»	30.09	»	»	0.906768	166

(Определение при 30.09° Ц сомнительно, потому что в журнале оказалась неясность в написанных цифрах).

Тот же спирт, прибор F:

При 0° Ц уд. вес 0.930437 n° 167

Тот же спирт; прибор G:

При 15.02° Ц уд. вес 0.919024 n° 168

X. Процентное содержание безводного спирта = 50.275; прибор D:

При	0° Ц	уд.	вес	0.928825	n° 169
»	10.12	»	»	0.921137	170
»	15.20	»	»	0.917189	171
»	20.08	»	»	0.913320	172
»	30.18	»	»	0.904963	173

Безводный спирт, приготовленный для этого определения, взят из третьей порции особой перегонки. Так как у меня родилось сомнение в отношении стклянки, из которой был взят безводный спирт, то сделано было определение его уд. веса. Оказалось, что уд. вес при 15.10° Ц = 0.793602, или при 15° = 0.793686, что и показало несправедливость сомнения. Я привожу этот факт, как один из многих, постоянно убеждавших меня, что, поступая по способу, установленному в третьей главе, постоянно получается безводный спирт одного и того же уд. веса.

XI. Процентное содержание безводного спирта 51.830 по весу; прибор E:

При	0° Ц	уд.	вес	0.925482	n° 174
»	10.01	»	»	0.917830	175
»	14.80	»	»	0.914083	176
»	21.30	»	»	0.908903	177
»	30.69	»	»	0.901213	178

XII. Безводного спирта на 100 частей по весу 53.935; прибор E:

При	0° Ц	уд.	вес	0.920870	n° 179
»	10.20	»	»	0.913008	180
»	14.91	»	»	0.909271	181
»	21.23	»	»	0.904183	182
»	30.00	»	»	0.897008	183

Вот факты, служившие для выводов, приведенных в этой главе. Впоследствии, когда делались остальные наблюдения, приведенные в следующей главе, я сделал несколько отрывочных

наблюдений в этом же промежутке; но не привожу их, потому что они не полны и не служили мне для выводов о положении точки наибольшего сжатия.

Чтобы сделать исчисленные данные сравнимыми, должно было прежде всего привести их к одним и тем же температурам: 0, 10, 15, 20 и 30°. Так как уд. веса в пространстве между 40 и 54% изменяются с температурою весьма правильно, а именно в пределах точности наблюдения, вторые разности (при равных промежутках температур) уже можно принять за постоянные, то для интерполирования можно было довольствоваться выражением

$$S_t = S_0 + at + bt^2.$$

Так как мне нужно было ввести только малые поправки в уд. веса, потому что температуры наблюдения близки к тем, для которых требовалось найти уд. веса, то я старался еще больше упростить интерполирование. В то же время мне хотелось по возможности избежать при вычислении всяких величин, погрешность которых была бы различна от той погрешности, какую дает опыт, а потому поступал так: интерполировал не самые уд. веса, а их конечные разности для промежутка, равного 1°Ц. Находимая разность отнесена к средней температуре. При этом я ввел и наблюдения при низких (около —15° Ц), и при высоких температурах (от 30 до 50°), которые по их неполноте не привел на предыдущих страницах. Так, например, для 42.003% данные суть:

Для	—15.25° Ц	уд.	вес	95534.2
»	0	»	»	94562.3 (среднее из трех)
»	10.42	»	»	93832.3
»	15.47	»	»	93463.4 (среднее из двух)
»	20.30	»	»	93103.7
»	31.20	»	»	92265.6
»	38.70	»	»	91666.3
»	50.30	»	»	90706.2

(При этих, равно как и при всех последующих вычислениях, уд. вес воды принят равным 100000, что облегчает вычисления). Из них выводим, что:

При	—7.6° Ц	конечная	разность =	—64.8
»	5.2	»	»	—70.1
»	13.0	»	»	—73.0
»	17.9	»	»	—74.4
»	25.7	»	»	—76.8
»	35.0	»	»	—79.9
»	44.5	»	»	—82.8

Изменение этих разностей достаточно верно, в пределах точности наблюдений, выражается уравнением прямой

$$a + bp;$$

а потому при интерполировании я довольствовался двумя членами. Интерполирование производилось по способу наименьших квадратов, по приемам, данным П. Л. Чебышевым.[1] Эти приемы так облегчают большие интерполирования, каких мне пришлось делать большое число, что и во всех остальных случаях (исключая одного, который изложен в этой главе), я считал уже полезным держаться этих приемов. Указанием и объяснением этих приемов, равно как и многими другими весьма полезными советами, я обязан П. Л. Чебышеву.

Интерполирование тех данных, которые приведены для 42.003%, дало для конечных разностей выражение

$$68.07 + 0.3391t.$$

Чтобы определить уд. вес при 10°, должно знать, насколько нужно увеличить уд. вес, данный для 10.42°. По выражению $68.07 + 0.3391\,t$ находим, что при 10.21° значение конечной разности есть 71.5; следовательно, к уд. весу при 10.42°, а именно

[1] P. Tchébychef. Mem. l' Acad. Imp. sci. St.-Pétersbourg, VII sér. 1 (15), 1859.

к 93832.3, должно прибавить 71.5 · 0.42 или 30.0, чтобы получить уд. вес при 10°. Он будет равен 93862.3.

Таким образом, для каждого из 12 смешений найден был уд. вес при температурах 0, 10, 15, 20 и 30°. Если было несколько определений, то взято среднее, но не безразлично, а принимая во внимание точность определения. Определения в приборах G и F менее точны, чем в D и E. Для того, чтобы при этих вычислениях поступать притом с возможно большею скоростию, заранее был определен *вес* наблюдений, полученных каждым из приборов. Для вычисления его я руководствовался данными, приведенными на стр. 117 для наибольшей погрешности наблюдений. Если вес наблюдений в приборе E примем за 10, то вес, наблюдений в приборе C = 2 в D = 6, в G = 3, в F = 3, а потому, когда приходилось брать среднее, то каждый результат множился на вес наблюдения, произведения складывались и сумма разделялась на сумму весов наблюдений всех приборов, в которых были сделаны определения.

Когда составлены были для указанных температур таблицы уд. весов, тогда в последних сделано было, для упрощения вычислений, небольшое изменение: уд. веса отнесены к десятым долям процентов, а не к тысячным. Чтобы сделать поправку уд. весов на сотые и тысячные доли процентов, я интерполировал для каждой температуры конечные разности изменения уд. весов на 1% спирта, подобно тому, как было сделано интерполирование для конечных разностей изменения уд. весов на 1°. Так как поправка уд. веса, соответствующая изменению не более как на 0.05%, не превышала 11.3, то при этой поправке, равно как и при первой, не сделано, конечно, никакой новой погрешности. Интерполирования для того и производились над конечными разностями, чтобы получающиеся числа для уд. весов были как можно ближе к натуральным числам, данным прямым опытом. Такими-то вычислениями составилась таблица уд. весов, которую и привожу здесь, удерживая только пять десятичных (кроме 0°) знаков, потому что в шестом уже большая погрешность.

% безводного спирта по весу	Уд. вес при $\frac{0}{4}$ °Ц	Уд. вес при $\frac{10}{4}$ °Ц	Уд. вес при $\frac{15}{4}$ °Ц	Уд. вес при $\frac{20}{4}$ °Ц	Уд. вес при $\frac{30}{4}$ °Ц
39.9	94952.5	94273	93920	93521	92808
40.1	94915.9	94237	93881	93501	92767
42.0	94562.9	93862	93498	93126	92360
43.8	94210.5	93499	93125	—	91970
45.0	93977.0	93254	92875	92493	91710
45.7	93837.0	93106	92729	92342	91558
46.2	93735.8	93004	92622	92233	91447
47.9	93380.2	92625	92253	91861	91072
49.5	93045.2	92291	91905	91511	90686
50.3	92877.1	92117	91730	91334	90512
51.8	92554.8	91790	92399	91002	90185
53.9	92094.7	91324	90928	90526	89709

Наибольшая погрешность в наблюдениях уд. веса не одинакова при разных температурах, потому что погрешность в определении температур весьма различна, т. е. значение последнего числа в выражении (IX) весьма различно. При 0° Ц погрешности в температуре почти не может быть, потому $a(t)=0$. При температуре около 15 и 20° Ц погрешность в температуре невелика, потому что ванны сохраняют при известных предосторожностях довольно долго свою температуру. Полагая, что для этих температур в моих определениях не сделано большей погрешности, как на 0.02° Ц, а потому для этих температур $a(t)=0.02$. Для температуры около 10° Ц погрешность будет немного больше, потому что ванна уже не так постоянна, но все же не должно думать, что погрешность более 0.04°. Для 30° эта погрешность будет самая большая, потому что такая ванна скорее других меняет температуру, конечно не только от лучеиспускания, но также и от более усиленного испарения. Для этой температуры наибольшую погрешность $a(t)$ должно положить равною 0.06°. На основании этого вычисляем по формуле (IX) средние для приборов D и E погрешности в уд. весах, принимая, что погрешность в объеме равна 0.2 деления трубочки и что изменение уд. веса исследуемых спиртов на 1° Ц$=0.00075$ и, наконец, принимая, что наибольшая погрешность взвешивания $=0.0003$.

Наибольшая погрешность в уд. весе $a(S)$:

При 0° Ц = 0.000023
» 10 = 0.000053
» 15 = 0.000038
» 20 = 0.000038
» 30 = 0.000068

А потому определим по формуле (VII) наибольшие погрешности для сжатий при разных температурах, принимая, что для безводного спирта погрешность в уд. весе $a(d)$ не более единицы и что $a(p) = 0.003$.

Наибольшая погрешность в сжатии (для приборов D и E):

При 0° Ц = 0.0048
» 10 = 0.0079
» 15 = 0.0063
» 20 = 0.0063
» 30 = 0.0094

Для других приборов величина погрешности значительнее этой, а как в наших результатах взято вероятнейшее среднее, то на основании этого должно принять, что среднему результату свойственна наибольшая погрешность, немногим превышающая вышеприведенные числа.

Что касается до средней возможности погрешности, то ее положительно можно принять близкою при 0, 15 и 20° к 0.004, а при 10 и 30° [к] 0.006. Большая противу других погрешность при 30° ясно видна из сравнения сжатий при этой температуре. Кривая, выражающая сжатие для других температур, изгибается правильно, весьма мало отступает от кривой невысокого порядка, тогда как кривая, выражающая сжатие при 30°, отличается неправильностями, которые, конечно, зависят не от природы явления, но от погрешностей наблюдений.

На основании приведенных выше уд. весов вычисляем сжатия по формуле (III), замечая, что

	При 0° Ц	При 10° Ц	При 15° Ц	При 20° Ц	При 30° Ц
Уд. вес воды D =	99988	99975	99918	99831	99579
» » безводного спирта d =	80625	79788	79367	78945	78096

Сжатия на 100 объемов происходящего раствора спирта и воды, по данным опыта

Количество спирта по весу	Количество воды по весу	Сжатие при 0° Ц	Сжатие при 10° Ц	Сжатие при 15° Ц	Сжатие при 20° Ц	Сжатие при 30° Ц
39.9	60.1	4.0638	3.816	3.709	3.567	3.429
40.1	59.9	4.0692	3.823	3.715	3.595	3.435
42.0	58.0	4.1138	3.862	3.753	3.648	3.467
43.8	56.2	4.1330	3.886	3.773	—	3.487
45.0	55.0	4.1459	3.897	3.784	3.681	3.498
45.7	54.3	4.1495	3.896	3.788	3.684	3.503
46.2	53.8	4.1478	3.900	3.788	3.683	3.516
47.9	52.1	4.1349	3.875	3.782	3.679	3.506
49.5	50.5	4.1189	3.874	3.772	3.673	3.469
50.3	49.7	4.1092	3.854	3.763	3.664	3.472
51.8	48.2	4.0814	3.834	3.744	3.647	3.471
53.9	46.1	4.0285	3.792	3.704	3.610	3.445

Рассматривая результаты наблюдений, видим, что наибольшее сжатие близко соответствует 46%. Чтобы определить положение точки наибольшего сжатия, интерполируем по способу наименьших квадратов величины сжатия относительно процентов спирта.

Для начала берем данные при 0° Ц, как заключающие наименьшую погрешность.

Чтобы удобнее было интерполировать, переношу начало координат кривой, выражающей сжатия, в точку, которой координаты суть $x=46$, $y=4.15$.

Если процент спирта означим p, то абсциссы пусть будут $p-46=x$, а ординаты (чтоб избежать отрицательных знаков и дробных чисел) пусть будут $10000(4.15-C)=u$. На основании этого допущения, данные интерполирования для 0° суть:

$$x_1=-6.1;\qquad u_1=862;$$
$$x_2=-5.9;\qquad u_2=808;$$
$$x_3=-4.0;\qquad u_3=362;$$
$$x_4=-2.2;\qquad u_4=170;$$
$$x_5=-1.0;\qquad u_5=41;$$

$$x_6 = -0.3; \qquad u_6 = 5;$$
$$x_7 = +0.2; \qquad u_7 = 22;$$
$$x_8 = +1.9; \qquad u_8 = 151;$$
$$x_9 = +3.5; \qquad u_9 = 311;$$
$$x_{10} = +4.3; \qquad u_{10} = 408;$$
$$x_{11} = +5.8; \qquad u_{11} = 686;$$
$$x_{12} = +7.9; \qquad u_{12} = 1215;$$
$$x = p - 46; \qquad u = 10000(4.15 - C).$$

Наибольшая погрешность в u_i равна 48 [6].

Строка, выражающая зависимость между переменными при интерполировании приемами Чебышева есть

$$u_0 = K_0\Psi_0(x) + K_1\Psi_1(x) + K_2\Psi_2(x) + K_3\Psi_3(x) + \ldots \qquad \text{(XIX)}$$

Для отыскания первого члена $K_0\Psi_0(x)$ этой строки определяем:[1]

$$(0.0) = \sum x_i^0 = n = 12;$$
$$\sum u_i = 5041.0.$$
$$K_0 = \frac{\sum u_i}{(0.0)} = 420.083;$$
$$\Psi_0(x) = 1,$$

а потому первый член строки будет

$$K_0\Psi_0(x) = 420.08.$$

Чтобы определить сумму квадратов погрешностей, сопряженных с употреблением этого члена, находим сперва

$$\sum u_i^2 = 3790849,$$

[1] Знак $\sum$ означает сумму всех значений переменной в том виде, в каком она стоит под знаком $\sum$. Так, $\sum x_i^2$ есть сумма квадратов всех x. Знаки (0.0), (1.1) и т. д. составляют условное обозначение.

а для суммы квадратов погрешностей находим значение ($\sum d_i^2$ означает сумму квадратов погрешностей, сопряженных с введением в выражение XIX членов до i-го включительно)

$$\sum d_0^2 = \sum u_i^2 - (0.0)\, K_0^2 = 1673202.$$

Из этой суммы квадратов погрешностей определяем среднюю погрешность, сопряженную с употреблением первого члена. Она равна

$$E_0 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum d_0^2} = 373.$$

Так как эта погрешность весьма велика, сравнительно с погрешностью наблюдения (которая, по предыдущему, равна 48), то идем дальше, т. е. вычисляем данные для следующего члена

$$K_1 \Psi_1 (x),$$

а именно:

$$(0.1) = \sum x_i = 4.1; \quad (0.2) = \sum x_i^2 = 224.39.$$

$$b_1 = \frac{(0.1)}{(0.0)} = 0.341667;$$

$$(1.1) = (0.2) - b_1 (0.1) = 222.99;$$

$$\sum x_i u_i = 4821.6.$$

$$K_1 = \frac{\sum x_i u_i - (0.1)\, K_0}{(1.1)} = 13.899;$$

$$\Psi_1 (x) = x - b_1 = x - 0.341667.$$

Отсюда член

$$K_1 \Psi_1 (x) = -4.74 + 13.898\, x.$$

Сумма квадратов погрешностей, сопряженных с употреблением этого члена, определяется так:

$$\sum d_1^2 = \sum d_0^2 - (1.1)\, K_1^2 = 1629126.$$

Нечего и вычислять средней погрешности: она уменьшилась очень мало, что видно из малого уменьшения суммы квадратов погрешностей. Идем дальше, определим член

$$K_2 \Psi_2 (x).$$

Для этого вычисляем:

$$(0.3)=\sum x_i^3=309.37;\quad (0.4)=\sum x_i^4=8408.3.$$

$$(1.2)=(0.3)-b_1(0.2)=232.70;\qquad (1.3)=(0.4)-b_1(0.3)=8302.60.$$

$$a_2=\frac{(1.1)}{(0.0)}=18.5825;\quad b_2=\frac{(1.2)}{(1.1)}-b_1=0.70189.$$

$$(2.2)=(1.3)-b_2(1.2)-a_2(0.2)=3969.54.$$

$$\sum u_i x_i^2=177663;$$

$$K_2=\frac{\sum x_i^2 u_i-(0.2)K_0-(1.2)K_1}{(2.2)}=20.195.$$

$$\Psi_2(x)=(x-b_2)\Psi_1(x)-a_2\Psi_0(x)=x^2-1.0436x-18.822.$$

$$K_2\Psi_2(x)=-380.12-21.075x+20.1952x^2.$$

$$\sum d_2^2=\sum d_1^2-(2.2)K_2^2=10099.$$

Откуда находим среднюю погрешность, сопряженную с вычислением значений u_i по трем первым членам:

$$E_2=\sqrt{\frac{1}{n}\sum d_2^2}=29.$$

Хотя эта средняя погрешность вычисления и близка к наибольшей погрешности опыта, но так как в опытных данных, по всей вероятности, заключается меньшая погрешность, то должно вести интерполирование дальше, чтоб было большее согласие между вычисляемыми и наблюденными числами. Вследствие этого вычисляем член

$$K_3\Psi_3(x),$$

а потому последовательно отыскиваем:

$$(0.5)=\sum x_i^5=22683;\quad (0.6)=\sum x_i^6=387274.$$

$$(1.4)=(0.5)-b_1(0.4)=19810;\qquad (1.5)=(0.6)-b_1(0.5)=379524.$$

$$(2.3)=(1.4)-b_2(1.3)-a_2(0.3)=8234.4;$$

$$(2.4) = (1.5) - b_2(1.4) - a_2(0.4) = 209371.7.$$

$$a_3 = \frac{(2.2)}{(1.1)} = 17.802; \qquad b_3 = \frac{(2.3)}{(2.2)} - b_1 - b_2 = 1.03083.$$

$$(3.3) = (2.4) - b_3(2.3) - a_3(1.3) = 53084.9.$$

$$\sum u_i x_i^3 = 393075.$$

$$K_3 = \frac{\sum x_i^3 u_i - (0.3)K_0 - (1.3)K_1 - (2.3)K_2}{(3.3)} - 0.34993.$$

$$\Psi_3(x) = (x - b_3)\Psi_2(x) - a^3\Psi_1(x) = x_3 - 2.0738x^2 - 35.0695x + 25.1;$$

$$K_3\Psi_3(x) = -8.72 + 12.272x + 0.7259x^2 - 0.34993x^3;$$

$$\sum d_3^2 = \sum d_2^2 - (3.3)K_3^2 = 3599.$$

Отсюда определяем погрешность вычисления с четырьмя членами:

$$E_3 = \sqrt{\frac{1}{n}\sum d_2^2} = 17.$$

Эта средняя погрешность вычисления столь мала сравнительно с наибольшею погрешностию опыта, что с большою вероятностию можно признать достаточность вычисления, основанного на употреблении четырех членов выражения (XIX). Дальше идти в интерполировании не для чего. Потому, суммируя все члены, найдем, что[1]

$$u = K_0\Psi_0(x) + K_1\Psi_1(x) + K_2\Psi_2(x) + K_3\Psi_3(x) =$$
$$= 26.5 + 5.09x + 20.921x^2 - 0.3499x^3. \qquad \text{(XX)}$$

[1] Я нарочно привел здесь детали вычисления по способу Чебышева, не только для того, чтобы хотя в одном месте привести пример того вычисления, которое на следующих страницах столь часто употребляется, но также и потому, что этот мало еще известный способ интерполирования представляет огромные выгоды, допуская легкую возможность остановиться на том или другом порядке, основываясь на знании погрешностей наблюдения и вычисления. Полагаю, что для всех точных наблюдений весьма важно прилагать этот способ. Желая содействовать распространению этого изящного метода вычисления, привожу детали этого способа. Чтобы дополнить данные, относящиеся к этому способу, приводим элементы, нужные для вычисления m-го члена (общего), т. е. для определения $K_m\Psi_m(x)$:

Это уравнение выражает, в пределе наибольшей погрешности наблюдений, с точностию факт сжатия от 40 до 54% веса, т. е. от $x = -6$ до $x = 8$.

Подставляя в выражение (XX) вместо u и x их значения, получим выражение зависимости сжатия C от процентного содержания спирта p при 0°, справедливое для содержания спирта от 40 до 54% по весу:

$$C = 4.1473 - 0.00051\,(p - 46) - 0.002092\,(p - 46)^2 + \\ + 0.000035\,(p - 46)^3. \quad \text{(XXI)}$$

$$(0.2m - 1) = \sum x_i^{2m-1}; \quad (0.2m) = \sum x_i^{2m}.$$

$$(1.1m - 2) = (0.2m - 1) - b_1\,(0.2m - 2);$$

$$(1.2m - 1) = (0.2m) - b_1\,(0.2m - 1).$$

$$(2.2m - 3) = (1.2m - 2) - b_2\,(1.2m - 3) - a_2\,(0.2m - 3);$$

$$(2.2m - 2) = (1.2m - 1) - b_2\,(1.2m - 2) - a_2\,(0.2m - 2).$$

$$(3.2m - 4) = (2.2m - 3) - b_3\,(2.2m - 4) - a_3\,(1.2m - 4);$$

$$(3.2m - 3) = (2.2m - 2) - b_3\,(2.3m - 3) - a_3\,(1.2m - 3).$$

. . . .

$$a_m = \frac{(m-1.\ m-1)}{(m-2.\ m-2)}; \quad b_m = \frac{(m-1.\ m)}{(m-1.\ m-1)} - b_{m-1} - b_{m-2} - \ldots - b_2 - b_1.$$

$$(m.\ m) = (m-1.\ m-1) - b_m\,(m-1.\ m) - a_m\,(m-2.\ m),$$

$$K_m = \frac{\sum x_i^m u_i - (0.\ m)\,K_0 - (1.\ m)K_1 - \ldots - (m-1.\ m)\,K_{m-1}}{(m,\ m)}.$$

$$\Psi\,(x) = (x - b_m)\,\Psi_{m-1}\,(x) - a_m\Psi_{m-2}\,(x).$$

$$\sum d_m^2 = \sum d_{m-1}^2 - (m.\ m)\,K_m^2.$$

$$E_m = \sqrt{\frac{1}{n}\sum d_m^2}.$$

Это выражение дает сжатие с наибольшею погрешностию, равною 0.005.

Чтобы найти значение p_m, при котором происходит наибольшее сжатие, берем производную и полагаем [ее] равною нулю:

$$0 = -0.00051 - 2 \cdot 0.002092 (p_m - 46) + 3 \cdot 0.000035 \cdot (p_m - 46)^2.$$

$$0 = -51 - 418.4 (p_m - 46) + 10.5 (p_m - 46)^2.$$

Решая это уравнение относительно $(p_m - 46)$, найдем, что

$$(p_m - 46) = 19.92 \pm \frac{1}{2} \sqrt{397.0 + 4.9}.$$

Так как при $+$ получается значение вне предела нашего исследования, то отыскиваемое значение соответствует минусу а потому

$$(p_m - 46) = 19.92 - 20.04 = -0.12;$$

следовательно,

$$p_m = 45.88.$$

Как велика погрешность этого определения? Делая погрешность в сжатии $\Delta(C)$, мы, конечно, делаем погрешность и в определении p_m. Определим ее значение в данном нам случае.

Мы нашли, что сжатие в пределе от 40 до 54% выражается параболическим выражением третьего порядка от $(p - 46)$

$$C = a + b(p - 46) + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3. \qquad \text{(XXII)}$$

Далее мы нашли, что процент, соответствующий maximum, т. е. p_m, близок к 46. Это возможно тогда только, когда коэффициент b мал и когда при наибольшем коэффициенте c стоит знак отрицательный. Пользуясь этим, легко определить по погрешности сжатия $\Delta(C)$ погрешность в определении процента p_m. Этот процент найдем по уравнению

$$0 = b + 2c(p_m - 46) + 3d(p_m - 46)^2, \qquad \text{(XXIII)}$$

откуда

$$(p_m - 46)^2 + \frac{2c}{3d}(p_m - 46) + \frac{b}{3d} = 0,$$

а следовательно [7]:

$$p_m - 46 = -\frac{c}{3d} + \sqrt{\frac{c^2}{9d^2} - \frac{b}{3d}}. \qquad \text{(XXIV)}$$

Если в сжатии есть погрешность $\Delta(C)$, то она будет заключаться в первой части уравнения (XXIII), следовательно, истинный процент, которому соответствует наибольшее сжатие p'_m, найдется по уравнению

$$\Delta(C) = b + 2c\,(p'_m - 46) + 3d\,(p'_m - 46)^2,$$

откуда

$$(p'_m - 46) = -\frac{c}{3d} + \sqrt{\left(\frac{c^2}{9d^2} - \frac{b}{3d}\right) + \frac{\Delta(C)}{3d}}.$$

Развертывая корень в строку и пренебрегая членами, в которых $\Delta(C)$ входит в квадрат, куб и т. д., получим:

$$(p'_m - 46) = -\frac{c}{3d} + \sqrt{\frac{c^2}{3d^2} + \frac{b}{3d}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\frac{\Delta(C)}{3d}}{\sqrt{\frac{c^2}{9d^2} - \frac{b}{3d}}}. \qquad \text{(XXV)}$$

Вычитая (XXIV) из (XXV), получаем значение погрешности в определении p_m:

$$\Delta(p_m) = p'_m - p_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta(C)}{\sqrt{c^2 - 3db}}. \qquad \text{(XXVI)}$$

Так как коэффициенты b и d сравнительно с c малы, то можно принять

$$\Delta(p_m) = \frac{\Delta(C)}{2c}.$$

Так, если наибольшая погрешность в сжатии $= 0.0048$ и так как $c = 0.0021$, то наибольшая погрешность в $p_m = 1.14$. Принимая даже, что средняя погрешность в сжатии не более 0.001, и тогда погрешность в определении p_m не менее 0.24%, а потому имеем

полное право, приняв даже погрешность сжатия, допустить, что p_m лежит в пределах:[1]

от 46.12 до 45.64% безводного спирта.

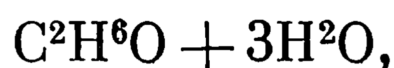
Наибольшее сжатие наверное лежит в пределе

от 47.02 до 44.74% безводного спирта.

Итак, вероятнейший состав того спирта, при образовании которого происходит наибольшее сжатие при 0°, есть следующий:

$$\left.\begin{array}{l}\text{45.88 безводного спирта и}\\ \text{54.12 воды.}\end{array}\right\}\ \text{по весу.}$$

Этот состав отступает от состава, выраженного формулою



$$C^2H^6O + 3H^2O,$$

на 0.12% спирта. По формуле (XXI) спирту, содержащему:

45.88%	спирта	соответствует	сжатие	4.14733
46.00%	»	»	»	4.14730

Следовательно, различие в сжатиях обоих спиртов, а именно 0.00003, лежит глубоко в пределе не только погрешностей наших опытов, но даже погрешностей, свойственных вычислению. Чтобы возможно было определить с точностию это различие в сжатии, необходимо определить уд. веса с точностию до 0.0000003, что невозможно при современном состоянии приборов и методов опре-

[1] Справедливость сделанного нами вывода для определения погрешности в определении p_m видна из чисел, приведенных на стр. 165, например для 0°: Видно, что максимум около 46% = (около) 4.15. Если допустим погрешность в сжатии = 0.01, то это число может быть = 4.14. При 43.6 и 48.4% сжатие приблизительно равно 4.13, следовательно, при этих процентах сжатие может быть (с наибольшею погрешностию) = 4.14. Следовательно, пределы для процента, которому соответствует наибольшее сжатие 4.14, суть 43.6 и 48.4%, т. е. 46 ± 2.4, а такие пределы равны вычисленным, если принять $\Delta(C) = 0.01$.

деления уд. веса. По этой причине, не уклоняясь от прямых данных опыта, мы можем принять, что сжатие соответствует при 0° пайному отношению, т. е. 46% веса спирта.

Поступая для других температур точно так же, как для температуры 0°, найдем подобные же результаты. Так как при разнообразных температурах наибольшее сжатие в пределе погрешностей опыта совпадает с постоянною величиною 46%, то можно с большою вероятностию принять этот последний состав за состав того спирта, при образовании которого при всех температурах происходит наибольшее сжатие.

Чтобы испытать справедливость этого допущения, выразим изменения сжатия с допущением того, что наибольшая величина соответствует 46% веса спирта. Зависимость сжатия от процентного содержания спирта выразим параболическим уравнением

$$C = a + b(p - 46) + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3.$$

Предварительное испытание показало, что больше членов не требуется для выражения сжатия с точностию в пределе погрешностей наблюдения. Введем в это уравнение условие, что наибольшее сжатие происходит при $p_m = 46$, т. е. тогда, когда $p_m - 46 = 0$. Значение p_m, для которого происходит наибольшее сжатие, определится из уравнения

$$0 = b + 2c(p_m - 46) + 3d(p_m - 46)^2.$$

Мы допускаем, что $p_m - 46 = 0$, следовательно, при этом допущении

$$0 = b,$$

т. е. коэффициент при переменной $(p_m - 46)$ в первой степени равен нулю, если наибольшее сжатие соответствует 46%, а потому сжатие должно выражаться вполне уравнением

$$C = a + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3.$$

По данным, приведенным на стр. 165, испытаем эту формулу для 0°. Для нахождения коэффициентов a, c и d по способу наименьших квадратов, составляем уравнения

$$an + c\sum x_i^2 + d\sum x_i^3 = \sum u_i;$$
$$a\sum x_i^2 + c\sum x_i^4 + d\sum x_i^5 = \sum u_i x_i^2;$$
$$a\sum x_i^3 + c\sum x_i^5 + d\sum x_i^6 = \sum u_i x_i^3.$$

Для простоты вычисления принимаем значения x_i и u_i те же, что и на стр. 165. Подставляя уже известные нам суммы и решая уравнения, находим, что

$$a = 38.57; \quad c = 20.7189; \quad d = -0.22933.$$

Следовательно:

$$u = 38.57 + 20.7189\,x^2 - 0.22933\,x^3,$$

откуда, заменяя u и x их значениями, получим:

$$C = 4.146143 - 0.0020718\,(p-46)^2 + 0.000022933\,(p-46)^3. \quad \text{(XXVII)}$$

Вычисляем по этой формуле значения C для данных на стр. 165 значений p:

Процентное содержание спирта	Сжатие при 0° Ц по данным опыта	Сжатие при 0° Ц по формуле (XXVII) в предположении, что наибольшее сжатие соответствует 46%	Разность
39.9	4.064	4.064	+0.000
40.1	4.069	4.069	+0.000
42.0	4.114	4.111	+0.003
43.8	4.133	4.136	—0.003
45.0	4.146	4.144	+0.002
45.7	4.149	4.146	+0.003
46.2	4.148	4.146	+0.002
47.9	4.135	4.139	—0.004
49.5	4.119	4.122	—0.002
50.3	4.109	4.110	+0.001
51.8	4.081	4.081	+0.000
53.9	4.028	4.028	+0.000

Средняя разность (не принимая во внимание знака) $= 0.0016$, что менее не только наибольшей погрешности в определении

сжатия, но менее и средней ожидаемой погрешности, а потому предположение о соответствии точки наибольшего сжатия с содержанием 46% безводного спирта вполне удовлетворяет факту при 0° Ц. То же относится и до других температур. Чтобы интерполировать все наблюденные значения величин сжатия, я употребил после нескольких проб следующий способ. Нужно было выразить зависимость сжатия от процента и от температуры, допуская, что maximum при всех температурах совпадает с 46%. Назовем сжатие при переменной температуре t через C_t. Очевидно, что можно положить

$$C_t = F_0(p) - tF_1(p,\ t). \qquad \text{(XXVIII)}$$

Значение $F_0(p)$ уже определено. Это есть выражение сжатия при 0°; следовательно, нужно найти $F_1(p,\ t)$. Разнообразные пробы показали мне, что эту функцию можно разложить на две, а именно можно принять

$$F_1(p,\ t) = F_2(p) + F_3(t),$$

а потому для отыскания $F_3(t)$ найдены были для каждого процента и каждой температуры значения $F_1(p,\ t)$.

Для $F_3(t)$ оказалось достаточно первого порядка t, что можно было и предвидеть из того, что для каждого значения p уд. веса вполне достаточно выражаются вторым порядком от t, а потому

$$F_3(t) = a_3 + b_3t.$$

Для определения значений a_3 и b_3 взято было для каждой температуры среднее значение $F_1(p,\ t)$, и эти значения были интерполированы по способу наименьших квадратов. Это показало, что

$$a_3 = 0.2652; \quad b_3 = -0.0001826.$$

Найденные значения $F_3(t)$ были вычтены из значений $F_1(p,\ t)$, что и дало значения $F_2(p)$. Для каждого процента было взято среднее значение, и составленный таким образом ряд был интерполирован относительно $(p - 46)$ совершенно таким же образом, как в предшествующем интерполировании.

Для того чтобы при всех значениях t максимум сжатия соответствовал 46°, нужно, чтобы условие, справедливое для $F_0(p)$, повторялось и для $F_2(p)$; т. е. чтобы здесь не было члена с $(p-46)$ в первой степени, а потому интерполирование было ведено по формуле

$$F_2(p) = a_2 + c_2(p - 46)^2 + d_2(p - 46)^3.$$

Отсюда все выражение для сжатия

$$C_t = a + c(p-46)^2 + d(p-46)^3 - t[a_2 + c_2(p-46)^2 + d_2(p-46)^3 + a_3 + b_3 t]. \quad \text{(XXIX)}$$

Не привожу деталей всего этого вычисления, потому что они потребовали бы много места, а прямо привожу результат, достигнутый ими, а именно — значения коэффициентов

$a = 4.14614$; $c = -0.002072$; $d = 0.0000229$;
$a_2 = 0.000357$; $c_2 = -0.00001664$; $d_2 = -0.000001848$;
$a_3 = 0.026520$; $b_3 = -0.0001826$.

Подставляя в формулу (XXIX) значения p и t, данные на стр. 165, замечаем, что различия вычисляемых и наблюденных сжатий не выходят из предела погрешностей, свойственных опытам. Наибольшая разность свойственна, как и должно было предвидеть, определениям, сделанным при 30, наименьшая — определениям при 0 и 15° Ц.

Итак, предположение о совпадении наибольшего сжатия с 46% при всех температурах не ведет к разноречию между фактами и вычислением, основанным на этом допущении, а потому может быть допущено.

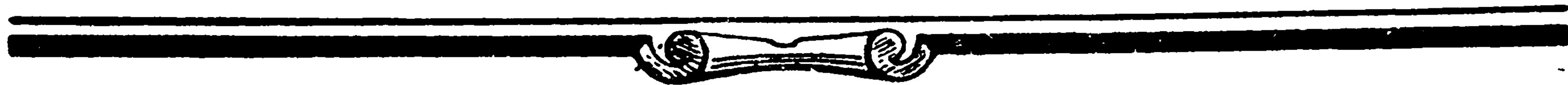
Принять же это совпадение должно потому, что величина сжатия значительно изменяется с температурою и, несмотря на это изменение, точка наибольшего сжатия не изменяет своего места. Невозможно приписать такое явление какой-либо другой причине, кроме образования более прочного соединения, чем все прочие. Эта прочность легко объясняется из аналогии между составом

того раствора, которому свойственно наибольшее сжатие, и составом так называемых определенных химических соединений. Как раствору с наибольшим сжатием, так и определенным химическим соединениям соответствует простое пайное отношение. Совпадение с простым пайным отношением состава того спирта, при котором происходит наибольшее сжатие, доказывается синтезом, не менее строгим, чем обыкновенный химический синтез и анализ.

В заключение привожу таблицу сжатий, происходящих при смешении спирта и воды около точки наибольшего сжатия для разных температур. Эти сжатия вычислены на основании формулы (XXIX).

Величина сжатия (на 100 объемов происходящей смеси) при соединении спирта с водою:

Весовое количество безводного спирта	Весовое количество воды	Сжатие при 0° Ц	Сжатие при 10° Ц	Сжатие при 15° Ц	Сжатие при 20° Ц	Сжатие при 30° Ц
40	60	4.0666	3.8180	3.7075	3.6060	3.4306
45	55	4.1440	3.8936	3.7821	3.6796	3.5023
46	54	4.1461	3.8956	3.7840	3.6815	3.5041
47	53	4.1441	3.8937	3.7823	3.6799	3.5027
50	50	4.1145	3.8678	3.7581	3.6575	3.4839



Глава пятая

О ИЗМЕНЕНИИ УДЕЛЬНОГО ВЕСА ПРИ СОЕДИНЕНИИ СПИРТА С ВОДОЮ

Чтобы дополнить сведения об этом предмете, имеющем и теоретическое и практическое значение, я произвел исследование над уд. весом смесей безводного спирта с водою, начиная от 100 до 55% веса. Эти определения были необходимы для того, чтоб устранить разноречия, встречающиеся у разных исследователей, и чтобы дать фактическую опору теоретическим исследованиям над вопросом о сжатии. Одна из моих целей при этом исследовании состояла также в определении процентного состава нормального спирта Гильпина, работы которого для практики сохраняют и до сих пор свое первенствующее значение между всеми после него произведенными исследованиями.

Для выполнения назначенной цели были произведены исследования первоначально в пределе от 85 до 100% безводного спирта. Способ исследования здесь был употреблен совершенно тот же самый, как и при исследованиях, описанных в предшествующей главе, а потому прямо привожу добытые результаты, замечая предварительно, что я стремился получать смеси около 99, 97, 95, 91, 90, 87 и 85%. При исчислении результатов продолжаю нумерацию прежних определений.

XIII. Весовой процент безводного спирта 99.038. Прибор D:

При	0°Ц	уд.	вес	0.809232	n° 184
»	10.31	»	»	0.800591	185
»	14.93	»	»	0.896709	186
»	20.07	»	»	0.792370	187
»	29.38	»	»	0.784467	188

XIV. Весовой процент спирта 97.550. Прибор C:

При	0°Ц	уд.	вес	0.813788	n° 189
»	14.39	»	»	0.801756	190

Прибор D:

При	15.62° Ц	уд.	вес	0.800700	n° 191
»	28.97	»	»	0.789362	192

XV. Безводного спирта по весу 95.013%. Прибор E:

При	0°Ц	уд.	вес	0.821147	n° 193
»	10.37	»	»	0.812583	194
»	14.92	»	»	0.808650	195
»	20.83	»	»	0.803575	196
»	30.13	»	»	0.795366	197

Прибор G:

При	0°Ц	уд.	вес	0.821139	n° 198
»	15.37	»	»	0.808271	199

XVI. Безводного спирта 94.952% весовых. Прибор E:

При	0°Ц	уд.	вес	0.821323	n° 200
»	15.07	»	»	0.808705	201

В том же приборе второе определение:

При	0°Ц	уд.	вес	0.821336	n° 202
»	10.81	»	»	0.812351	203
»	29.18	»	»	0.796403	204

XVII. Безводного спирта по весу 91.023%:

При	0°Ц	уд.	вес	0.832218	n° 205
»	10.39	»	»	0.823611	206
»	15.28	»	»	0.819463	207
»	20.10	»	»	0.815291	208
»	29.87	»	»	0.806660	209

XVIII. Весовой процент безводного спирта 90.075. Прибор C:

При	0°Ц	уд.	вес	0.834760	n° 210
»	10.47	»	»	0.826191	211
»	14.99	»	»	0.822259	212
»	30.13	»	»	0.809001	213

Прибор D.

При	0°Ц	уд.	вес	0.834748	n° 214
»	15.39	»	»	0.821924	215
»	20.00	»	»	0.817943	216

XIX. Весовой процент безводного спирта = 89.653.
Прибор D:

При	0°Ц	уд.	вес	0.835891	n° 217
»	10.10	»	»	0.827543	218
»	14.82	»	»	0.823530	219
»	20.11	»	»	0.818973	220
»	30.50	»	»	0.809795	221

Прибор C:

При	0°Ц	уд.	вес	0.835879	n° 222
»	14.83	»	»	0.823541	223

XX. Количество безводного спирта = 87.630% по весу:

При	0°Ц	уд.	вес	0.841183	n° 224
»	15.08	»	»	0.828571	225

XXI. Безводного спирта по весу 85.003%.
Прибор E:

При	0°Ц	уд.	вес	0.847883	n° 226
»	10.13	»	»	0.839558	227
»	14.83	»	»	0.835577	228
»	19.35	»	»	0.831705	229
»	30.25	»	»	0 822086	230

Чтобы интерполировать эти данные относительно процентов, сперва был определен уд. вес для каждой смеси при 0, 10, 15, 20 и 30°, подобно тому как на стр. 160, здесь, впрочем, конечные разности изменялись еще менее, чем для спиртов, которым соответствует большое сжатие.

Так как для определения состава нормального спирта Гильпина и спиртов, называемых разными наблюдателями безводными,

нужно было знать уд. веса около 15°, то для этой температуры и было сделано интерполирование. Данные для этого суть:

Весовой процент безводного спирта p	Весовой процент воды q	Уд. вес S при $\frac{15}{4}$ ° Ц	Значение величин $\frac{\frac{S-99918}{100-q}+205.51}{q}$
99.038	0.962	79665.0	1.0528
97.530	2.470	80122.8	1.0311
95.013	4.987	80858.9	0.9858
94.952	5.048	80876.5	0.9839
91.023	8.977	81970.3	0.9278
90.075	9.925	82225.3	0.9153
89.653	10.347	82338.2	0.9105
87.630	12.370	82863.9	0.8809
85.003	14.997	83543.2	0.8581

В последнем столбце приведены величины, которые подвергнуты интерполированию в зависимости от величин второго столбца (q). Прямо интерполировать уд. веса в зависимости от процента спирта не должно, потому что тогда для безводного спирта получится значение уд. веса в зависимости от погрешностей, свойственных определениям смесей спирта с водою. Будучи уверен, что в уд. весе безводного спирта заключается весьма малая погрешность, я не решился подвергать его значение какому-либо изменению, основанному на определениях, которым свойственна бо́льшая погрешность не только потому, что они повторены меньшее число раз, но и потому, что для нахождения этих величин необходимо было употреблять тот же самый безводный спирт. Потому уд. вес безводного спирта я принял за величину несомненную. Для 15° Ц уд. вес безводного спирта = 79367. Точно так же несомненно значение уд. веса воды при 15° Ц, оно = 99 918. Чтобы устранить от интерполирования значения S (уд. веса) при $q=0$ (безводный спирт, $p=100$) и при $q=100$ (вода, $p=0$), должно было поступить следующим образом Общий вид параболического уравнения, выражающего зависимость уд. веса от содержания спирта p или воды q, есть

$$S=A+Bp+Cp^2+Dp^3+\ldots,$$

где A должно быть равно уд. весу воды, т. е. 99918, потому что при $p=0$ $S=A$. Так как при $p=100$ S должно быть равно 79367, то вся форма уравнения должна принять такой вид:

$$S=99918+p\left[\frac{79367-99918}{100}+(100-p)(a+bp+cp^2+dp^3+\ldots)\right].$$

Тогда при $p=0$ $S=99918$, а при $p=100$ $S=79367$, что и необходимо по условию. Чтобы найти коэффициенты a, b, c, ..., должно знать при переменном p значения величин

$$\frac{\frac{S-99918}{p}+205.51}{100-p} \quad \text{или} \quad \frac{\frac{S-99918}{100-q}+205.51}{q};$$

потому что $p=100-q$. Значения этих-то величин и приведены в последнем столбце предыдущей таблицы. Подобным образом составленные числа служили мне u_i (или y_i) в большей части тех случаев, когда нужно было делать интерполирование уд. весов. Если находились значения для коэффициентов a, b, c и т. д., то легко находились коэффициенты A, B, C и т. д.; потому что

$$\frac{\frac{S-99918}{p}+205.51}{100-p}=a+bp+cp^2+\ldots,$$

откуда

$$S=99918+(100a-205.51p)\,p+(100b-a)\,p^2+$$
$$+(100c-b)\,p^3+\ldots$$

Следовательно, в выражении

$$S=A+Bp+Cp^2+\ldots$$

$A=99918$; $B=100a-205.51$; $C=100b-a$; $D=100c-b$ и т. д.

Если при интерполировании переменною было q, а не p, т. е. если получали

$$\frac{\frac{S-99918}{100-q}+205.51}{q}=a_1+b_1q+c_1q^2+\ldots,$$

то в выражении

$$S = A_1 + B_1 q + C_1 q^2 + D_1 q^3 + \ldots$$

$$A_1 = 79367;\ B_1 = 100a_1 + 205.51;\ C_1 = 100b_1 - a_1;$$

$$D_1 = 100c_1 - b_1 \text{ и т. д.}$$

Интерполирование данных для спиртов, содержащих от 100 до 85% безводного спирта, было сделано последним способом. Оно было ведено по методе Чебышёва и дало следующие результаты:

$(0.0) = 9;$	$a_2 = 19.524;$	$K_0 = 0.94959;$
$(0.1) = 70.083;$	$b_1 = 7.787;$	$K_1 = -0.0142682;$
$(0.2) = 721.46;$	$b_2 = 7.722;$	$K_2 = +0.0002969.$
$(0.3) = 8343.31;$	$\Sigma u_i = 8.5463;$	
$(0.4) = 102976.5;$	$\Sigma u_i x_i = 64.04298;$	
$(1.1) = 175.72;$	$\Sigma u_i x_i^2 = 647.0586.$	
$(1.2) = 2725.3;$		
$(1.3) = 38007.0;$		
$(2.2) = 2876.4.$		

Откуда выводится, что

$$u = \frac{\dfrac{S - 99918}{100 - q} + 205.15}{q} = 1.07275 - 0.0188729x + 0.0002969x^2. \quad \text{(XXX)}$$

Это выражение удовлетворительно в пределе точности наблюдения. Из него находим, что

$$S = 79367 + 312.785q - 2.9600q^2 + 0.04856q^3 - 0.0002969q^4. \quad \text{(XXXI)}$$

Отсюда находим, что

При $q = 10$ или $p = 90$ уд. вес при 15° S = 82244.4
» $q = 11$ » $p = 89$ » » » 82509.7

Изменение уд. веса на 1% при 90 и 89% спирта найдется, если возьмем производную и подставим в ней вместо q величины 10 и 11:

$$S' = 312.785 - 5.9200q + 0.14568q^2 - 0.0010967q^3, \quad \text{(XXXII)}$$

откуда находим:

При $q=10$ или $p=90$	изменение	уд.	веса	на	1%,	при	15°	$S'=267.06$
при $q=11$ или $p=89$	»	»	»	»	1%,	»	15°	263.83.

Уд. вес нормального спирта Гильпина (стр. 36)

$$\text{при } \frac{15^\circ}{4} = 0.82494.$$

Следовательно, он содержит процентов безводного спирта

$$89 + \frac{82509.7 - 82494}{264} = 89.0595.$$

Точность этого определения достигает до 0.01%, потому что разность на 0.01% соответствует в уд. весе разности на 2.6, что и составляет почти наибольшую погрешность в уд. весе. Поэтому состав спирта Гильпина должно принять, по моим исследованиям:

$$\left.\begin{array}{l} p = 89.06\% \text{ безводного спирта} \\ q = 10.94\% \text{ воды} \end{array}\right\} \text{по весу}$$

Это определение разнится от определения Траллеса (89.2% безводного спирта). Эту разность нельзя считать зависящею от одного различия безводных спиртов, потому что безводный спирт Траллеса (уд. вес при $\frac{15^\circ}{4}$ Ц $= 79437$) содержит 99.77% безводного спирта, полученного мною; следовательно, 89.2% безводного спирта Траллеса соответствуют в действительности 88.99% безводного спирта: разность от истинного содержания безводного спирта равна 0.07%, что соответствует в уд. весе разности 18.5. В наблюдениях Траллеса должна заключаться, судя по этому, погрешность, *не меньшая*, как 0.0002 в уд. весе или не меньшая 0.1%, что дает при погрешности в безводном спирте на 0.2% разность в его данных от истины, могущую доходить до 0.3%, что и согласно с сравнениями его данных с результатами моих определений.

По формулам (XXXII) и (XXXI) находим, что:

Уд. вес при 15° Ц безводного спирта ($q=0$)			=	79367
» » спирта, содержащего 99% безводного спирта			=	79677
Изменение уд. веса на 1% при 100%	»	»	=	312.8
» » » » 1% » 99%	»	»	=	307.0

а потому определяем, что уд. вес спирта

в 99.9% при $\frac{15}{4}$ °Ц	= 0.79398	при $\frac{20}{4}$ °Ц	= 0.78976
99.8 »	0.79430	»	0.79008
99.7 »	0.79461	»	0.79039
99.6 »	0.79492	»	0.79070
99.5 »	0.79523	»	0.79101
99.4 »	0.79554	»	0.79132
99.3 »	0.79585	»	0.79163
99.2 »	0.79615	»	0.79193
99.1 »	0.79646	»	0.79224
99.0 »	0.79677	»	0.79255

Эта таблица дает возможность по уд. весу определить содержание безводного спирта в самых крепких спиртах, что и служило мне облегчением при производстве остальных определений к указанию результатов которых я теперь и перехожу.

XXII. Для смешения взят безводный спирт; процент его по весу = 80.123. Прибор E:

При	0°Ц	уд. вес	0.860046	n° 231
»	10.41	» »	0.851508	232
»	15.44	» »	0.847258	233
»	20.27	» »	0.843126	234
»	29.37	» »	0.835074	235

Тот же спирт. Прибор D:

При	0°Ц	уд. вес	0.860050	n° 236
»	14.95	» »	0.847653	237
»	30.03	» »	0.834513	238

XXIII. Для смешения взят спирт, которого процентное содержание (по особому определению уд. веса) = 99.632. В смеси этого спирта с водою заключалось 74.932% безводного спирта.

Прибор D:

При	0°Ц	уд.	вес	0.872614	n° 239
»	11.00	»	»	0.863610	240
»	15.21	»	»	0.860055	241
»	20.02	»	»	0.855982	242
»	29.75	»	»	0.847573	243

Прибор E:

При 15.20° Ц уд. вес 0.860052 n° 244

XXIV. Для смешения взят спирт, имеющий:

При	15.08°	уд.	вес	0.822583	(прибор E)
»	15.06	»	»	0.822590	(прибор D)

Этот спирт был приготовлен простою отгонкою из спирта, весьма тщательно очищенного. Такой спирт был приготовлен для того, чтобы сличить данные для спирта, получаемого простою отгонкою, с теми, которые дает спирт безводный, добываемый чрез перегонку с известью.

Судя по среднему уд. весу

0.822586 при 15.07°

и по данным для смешений XVII, XVIII и XIX, выводится, что при $\frac{15}{4}$ °Ц уд. вес этого спирта = 0.822646.

Этот уд. вес соответствует, судя по формуле (XXX), содержанию 10.076% воды или 89.924% безводного спирта.

Этого спирта заключалось в приготовленной смеси 77.68% по весу, следовательно, эта смесь содержит $\frac{89.924 \cdot 77.681}{101}$ или 70.016% безводного спирта.

Прибор E:

При	0°Ц	уд.	вес	0.884156	n° 245
»	10.23	»	»	0.875904	246
»	15.26	»	»	0.871740	247
»	19.96	»	»	0.867801	248
»	29.87	»	»	0.859332	249

Прибор D:

При	0°Ц	уд. вес	0.884197	n° 250
»	15.20	» »	0.871775	251

XXV. Для того, чтобы убедиться в чистоте безводного спирта и в том, что чрез перегонку с известью не происходит никакого продукта, изменяющего в пределах погрешности опыта законность сжатия спирта, я старался получить спирт, содержащий около 70%, как и смесь XXIV *из безводного спирта.*

Впрочем, и здесь, как при других подобных обстоятельствах, не было возможности (при тех предосторожностях, какие необходимы при смешении) получить совершенно определенную смесь, а возможно было приготовить только приближенно желаемую смесь. Из безводного спирта получена была обыкновенным способом смесь, содержащая 69.870% безводного спирта по весу. Прибор E.

При	0°Ц	уд. вес	0.884492	n° 252
»	15.31	» »	0.872044	253
»	30.11	» »	0.859470	254

Для сличения определений XXIV и XXV было произведено интерполирование, подобно тому как описано на стр. 161, получено, что поправка уд. веса для 1°Ц около 15° равна 0.000833 при 70% спирта, а потому данные для сличения суть:

Процент безводного спирта

	70.016		69.870	
Уд. вес при 0°	0.884176	(n° 245 и 250);	0.884492	(n° 247 и 251)
» » » 15°	0.871949	(n° 252);	0.872302	(n° 253)

Из особого интерполирования данных, заключающихся между 55 и 75% веса (об этом интерполировании вскоре будет речь), было определено, что при 70% изменение уд. веса на каждый процент спирта при 0° = 0.002352, а при 15° = 0.002375, потому находим уд. вес спирта, заключающего 70% безводного спирта:

	По определению смеси XXIV	По определению смеси XXV	Разность
Уд. вес при 0° Ц	0.884214	0.884186	+0.000028
» » » 15°	0.871987	0.871993	—0.000006

Разность для этого и других подобных сличений находится в пределе погрешностей наблюдения.

XXVI. Для смешивания взят спирт безводный, весовой процент его = 64.903. Прибор D:

При	0°Ц	уд.	вес	0.896172	n° 255
»	10.16	»	»	0.887998	256
»	15.07	»	»	0.883966	257
»	20.00	»	»	0.879848	258
»	29.81	»	»	0.871638	259

Прибор E:

При 14.95° Ц уд. вес 0.884069.

XXVII. Для смешения взят спирт тот же, как и для XXIV смеси. Содержание безводного спирта = 60.873 весовых процентов. Прибор D:

При	0°Ц	уд.	вес	0.905440	n° 260
»	15.08	»	»	0.893287	261

XXVIII. Для смешения взят безводный спирт. Содержание его = 59.732 весовых процента. Прибор E:

При	0°Ц	уд.	вес	0.908043	n° 262
»	9.73	»	»	0.900274	263
»	14.97	»	»	0.895999	264
»	20.11	»	»	0.891823	265
»	30.08	»	»	0.883597	266

Прибор D:

При	0°Ц	уд.	вес	0.908001	n° 267
»	15.20	»	»	0.895800	268

XXIX. Для смешения взят тот же спирт, как и для смесей XXIV и XXVII. Содержание безводного спирта = 55.187% по весу:

При	0°Ц	уд.	вес	0.918078	n° 269
»	15.09	»	»	0.906288	270

XXX. Для смешения взят безводный спирт в количестве 54.638 весовых процентов:

При	0°Ц	уд.	вес	0.919288	n° 271
»	10.30	»	»	0.911325	272
»	15.10	»	»	0.907522	273
»	20.03	»	»	0.903546	274
»	29.97	»	»	0.895416	275

Таким образом, для всего пространства от 100 до 55% веса сделаны были определения, по крайней мере, чрез 5%. От 55 до 40% сделаны определения, описанные в четвертой главе. Оставалось сделать определения в пространстве от 40 до 0%. Здесь я сделал только немногие определения и притом довольно спешно,[1] потому для них не ручаюсь в той степени точности, какую имеют другие определения. Я ограничился немногими определениями по той причине, что данные Гильпина в этом пространстве должны иметь меньшую погрешность, чем для спиртов низшего уд. веса. Притом известны еще наблюдения Дринкуотера для самых слабых спиртов, что и дает возможность знать уд. веса слабых спиртов с точностию большею, чем для спиртов, содержащих мало воды, где разноречия гораздо значительнее. Правда, что при сравнении [данных] Гей-Люссака и Баумхауэра заметна значительная разность и для спиртов довольно слабых, но, как было показано ранее, данные Баумхауэра заслуживают малого внимания по своей малой точности, а между данными Гей-Люссака и Гильпина для слабых спиртов разности ничтожны. Так, например, произведя все поправки, получаем для уд. веса смеси, содержащей 8% безводного спирта:

При $\frac{15}{4}$ °Ц Гильпин 0.98591 (принимая его нормальный спирт за 89.06%)
» Гей-Люссак 0.98595 (принимая его безводный спирт за 99.89%)
» Дринкуотер 0.98591 (его безводный спирт содержит только 0.047% воды).

[1] Эти определения были сделаны в последних числах апреля и первых числах мая, пред самым моим отъездом за границу (на лето 1863 г.), где я и имел время перечислить все мои определения и сделал большую часть интерполирований.

Для 20.5% по весу получается:

При $\frac{15}{4}$ °Ц по Гильпину уд. вес 0.97018
» Гей-Люссаку » » 0.97022

Для 33% получаем:

По Гильпину . . . . 0.95208 при $\frac{15}{4}$ °Ц
» Гей-Люссаку . . . . 0.95212 »

Если заметить, что данные Гей-Люссака выражены четырьмя цифрами, то окажется тождество результатов в рассматриваемом пределе.

Немногие сделанные мною определения так близки к гильпиновым, что я имел повод считать последние очень близкими к истине.

Вот последние мои данные:

XXXI. Безводный спирт особо приготовлен. Количество его = 36.082 весовых процентов. Прибор C:

При 14.90° Ц уд. вес 0.946580 n° 276

XXXII. Тот же безводный спирт, количество его = 35.011 весовых процентов. Прибор D:

При	0°Ц	уд.	вес	0.957825	n° 277
»	9.88	»	»	0.951795	278
»	14.69	»	»	0.948662	279
»	20.07	»	»	0.945073	280
»	29.80	»	»	0.938253	281

XXXIII. Тот же безводный спирт. Весовой процент его 29.897:

При 14.93° Ц уд. вес 0.957233 (прибор C) n° 282
» 16.27 » » 0.957023 (прибор E) 283

XXXIV. Для смешения взят тот спирт, который входил в смешения XXIV, XXVII и XXIX. Безводного спирта в смеси 24.973% по весу:

При 15.30° Ц уд. вес 0.964342 (прибор D) n° 284

XXXV. Тот же спирт. В смеси 10.035% безводного спирта:

При 15.08° Ц уд. вес 0.983074 (прибор C) n° 285

Для исследования причин, производящих сжатие и расширение, замечаемое при образовании однородных (химических) сложных тел, необходимо прежде всего иметь возможно полный запас точных сведений об сжатии и расширении или изменении уд. веса. Одна из целей моей работы состояла в том, чтобы дать этот запас для смеси спирта с водою и притом найти эмпирическое выражение для зависимости уд. веса от состава смеси. Мне не удалось отыскать закон изменения уд. веса с переменою количества спирта. Разнообразные пробы, которые были сделаны в этом отношении, не привели к желаемому результату. Они убедили меня также, что попытки Коппа, Томсена и других к решению этого вопроса также не приложимы к действительности. В другом месте, когда запас сведений увеличится, я постараюсь изложить те способы, которыми, мне кажется, возможно решить вопрос. Тогда опишу и разнообразные пробы, сделанные в этом отношении; теперь же остановлюсь на эмпирических выводах моих исследований. Они во всяком случае должны предшествовать теоретическим выводам в предмете, еще столь мало разработанном, как тот, о котором идет речь.[1]

---

[1] Чтобы показать пример попыток, сделанных мною, и особенно того, как я убеждался в неверности разнообразных предположений, привожу один случай. На основании некоторых соображений мне казалось одно время, что закон зависимости уд. весов от процентного состава должен выражаться уравнением

$$S = dp^{n} + D(1-p)^{m},$$

Чтобы отыскать эмпирическое выражение для изменений уд. веса с процентным составом, я делал также многие попытки, надеясь найти довольно простое эмпирическое выражение этой зависимости. Оказалось после первых испытаний, что ни для уд. весов, ни для сжатий недостаточно пораболическое выражение даже четвертого и пятого порядков. Пробы для разложения в ряды логарифмов были безуспешны. Идти до высоких порядков при вычислении способом наименьших квадратов я не решался, зная по опыту, сколь продолжительны, сложны и сопряжены с ошибками вычисления подобного рода. Чтобы сократить порядок

где S — уд. вес смеси, содержащей в 1 части по весу p частей спирта и $1-p$ части воды, и где d есть уд. вес безводного спирта и D — уд. вес воды. Действительно, при $p=0$ (вода) $S=D$, при $p=1$ (спирт) $S=d$, как и следует быть.

Это выражение не приложимо, как показало испытание и что оказалось потом, по следующим соображениям:

Первая производная

$$S'=ndp^{n-1}-mD(1-p)^{m-1};$$

$$\text{при } p=0 \quad S'=-mD,$$

$$\text{при } p=1 \quad S'=nd.$$

Вторая производная

$$S''=n(n-1)\,dp^{n-2}+m(m-1)\,D\,(1-p)^{m-2};$$

$$\text{при } p=0 \quad S''=S'(1-m),$$

$$\text{при } p=1 \quad S''=(n-1)\,nd=S'\,(n-1).$$

Первые и вторые производные при $p=1$ и при $p=0$ мне приблизительно известны по определениям, подобным тому, которое описано на стр. 184. Первая производная при $p=0$, приблизительно $=-0.190$, при $p=1$ она приблизительно $=-0.313$. Вторая производная при $p=0$ приблизительно $=+0.466$, при $p=1$ она приблизительно $=-0.592$. Определяя m и n из первых производных, получаем:

$$m=-\frac{0.190}{0.999}=-0.19 \quad \text{и} \quad =-\frac{0.313}{0.794}=-0.39;$$

определяя же по этим данным вторые производные, находим, что при $p=0$ $S''=-0.15$, а при $p=1$ $S''=-0.435$, что не согласно с истиной, а потому и основная формула неверна.

интерполирования, пробовал интерполировать первые и вторые разности, но безуспешно: даже вторые производные в пределе точности наблюдений не выражались параболическим уравнением четвертого порядка. Попытки мои, конечно, не пришли бы к концу, если бы П. Л. Чебышев не указал мне своего способа, в удобстве и изяществе которого я многократно мог убедиться [8]. Особенно важно в нем то, что можно идти до любого порядка, пробовать, достаточно ли данного порядка, и при этом не только весьма легко избежать ошибок, но, что весьма полезно, можно заметить весьма скоро сделанную ошибку; потому что при ошибке или вычисляемая сумма квадратов погрешностей выходит отрицательною, или же она неравна (или, точнее сказать, не близка) к действительной сумме квадратов погрешностей вычисления. Первые же попытки показали мне, что для полного выражения зависимости уд. веса от процента спирта нужно параболическое уравнение, по крайней мере седьмого порядка. Считаю приятным долгом заявить здесь о той готовности, с какою помогали мне своими советами многие и другие математики, а особенно мои друзья и товарищи К. Д. Краевич и М. А. Красовский. Многие вычисления, упоминаемые в моем труде, были произведены при содействии студента Технологического института Я. К. Гутковского. Описанию самого интерполирования должно предпослать подготовку наблюдений, которая была вполне необходима.

Уд. вес спиртов есть функция не только процентного содержания спирта, но и температуры:[1]

$$S = \Phi(p, t).$$

Но интерполирование по способу наименьших квадратов при двух переменных p (процент спирта) и t (температура) было бы весьма сложно. Его, впрочем, сразу возможно упростить, потому что вид функции должен быть при параболическом интерполировании следующий:

$$S = \Phi(p, t) = S_1 + (t - t_1) F(p, t) = a + bp + cp^2 + \ldots$$
$$\ldots + (t - t_1) F(p, t), \qquad \text{(XXXIII)}$$

[1] Конечно, также и давления.

потому что при $t = t_1$ S есть функция только содержания спирта. Потому-то с самого начала можно интерполировать для одной переменной, а именно для p, при какой-либо постоянной температуре t_1. Должно, конечно, взять или температуру 0°, или температуру 15°, потому что при этих температурах уд. веса заключают наименьшую погрешность (стр. 164). Выбор пал на температуру 15°, потому что для нее имеется более всего наблюдений, да и в практике эта температура часто принимается за нормальную.

Вследствие этого первая подготовка данных состояла в том, чтобы, по определениям, сделанным близ температуры 15°, найти уд. вес при 15°. Если уд. вес S дан при температуре $15 + t$ градусов, то

$$S_{15} = S + t\Delta(t),$$

где $\Delta(t)$ означает изменение уд. веса на 1° при температуре $15 + \frac{t}{2}$. Эта величина найдена была для каждой из первых 30 смесей и для XXXII смеси по моим наблюдениям, а для смесей XXXI, XXXIII и всех остальных — по данным Гильпина. Способ нахождения здесь был совершенно такой же, какой описан на стр. 160—161.

Когда были таким образом найдены уд. веса для 15°, тогда я начал испытания разных способов интерполирования по степеням процентного содержания спирта. Это представило огромные неудобства при некратности чисел, выражающих процентное содержание спирта и при большом числе данных. Для возвышений p в степени (например, для пятого порядка нужно возвышать p в 10-ю степень и суммировать) нельзя было пользоваться логарифмами, пришлось производить чрезвычайно долгие и сопряженные с ошибками высчитывания. Чтобы устранить это неудобство и тем сократить и самое вычисление, я решился взять уд. веса только чрез равные промежутки, а именно чрез каждые 5%. При составлении смешений я имел в виду делать определения около чрез каждые 5%, а потому от 100 до 25% для 15° мне были известны уд. веса смесей, близких к 25, 30, 35 и т. д. весовым

процентам. Если дан уд. вес S при проценте $p+r$, а нужно было знать уд. вес при проценте p, то

$$S_p = S + r\Delta(p),$$

где $\Delta(p)$ есть изменение уд. веса на $1^0/_0$ при $p+\frac{r}{2}$ процентах спирта. Чтобы найти $\Delta(p)$, я поступал подобно тому, как для нахождения $\Delta(t)$. Привожу для ясности пример.

Найдены для температуры 15° Ц следующие уд. веса:

86022	при $p=$	74.932
87195	»	70.016
87230	»	66.870
88402	»	64.903
89335	»	60.873
89597	»	59.732
90636	»	55.187
90760	»	54.638

Так как между ними есть очень близкие и как при малой разности в уд. весах невозможно точное определение довольно значительного изменения уд. веса на $1^0/_0$, то для соседних данных взято среднее и для уд. веса, и для процентного состава. Таким образом получены уд. веса при 15°:

86020	при $p=$	74.932
87213	»	69.943
88402	»	64.903
89466	»	60.302
90698	»	54.912

В этих данных, конечно, заключается бо́льшая погрешность, чем в числах, данных прямым опытом, но эта малая разность в степени точности не имеет влияния на вычисляемую поправку уд. веса, потому что и величина r, и величина $\Delta(p)$ сравнительно довольно малы, а вводимая в уд. веса погрешность (в пятой десятичной) сравнительно с $\Delta(p)$ очень мала.

Из данных, только что приведенных, вычисляем

$$\frac{S_i - S_{i-1}}{p_{i-1} - p_i},$$

т. е. делим разность в уд. весах на разность в процентах, что и дает изменение уд. веса на 1%, или величину $\Delta(p)$. Вычисляемую из каждых двух ближайших данных величину $\Delta(p)$ относим к среднему проценту. Получается:

При $p =$	72.438	величина	$\Delta(p) = 239.1$
»	67.423	»	235.9
»	62.602	»	231.3
»	57.607	»	228.6

Эти-то величины и подвергнуты интерполированию по способу наименьших квадратов. Для простоты вычислений за u_i приняты $\Delta(p) - 228.6$, а за x приняты $p - 55$, отчего и получились:

Величины x_i	Величины u_i
17.44	10.5
12.42	7.3
7.60	2.7
2.61	0

Интерполирование показало, что зависимость u от x достаточно точно выражает уравнение

$$u = -2.25 + 0.736x.$$

Отсюда:

$$\Delta(p) = 226.35 + 0.736\,(p - 55).$$

Отсюда находим, что $\Delta(p)$ при $60\% = 230.1$, при $65\% = 233.8$ при $70\% = 237.5$.

Этим путем наблюдения для некратных процентов приведены к 25, 30, 35, ..., 90, 95, 100%. Для низших процентов взяты данные от Гильпина и Дринкуотера и отчасти из моих определений.

Тогда было произведено интерполирование, результат которого не привожу здесь, потому что в нем заключается еще значитель-

ная погрешность. Это интерполирование было, впрочем, полезно для меня не только в том отношении, что над ним я убедился в необходимости вести интерполирование до восьмого и девятого порядков, но особенно в том отношении, что оно дало мне более точные значения для $\Delta(p)$. Когда они были получены, я вновь исправил все наблюдения, прилагая к S_{15} величины $r\Delta(p)$. Перемена в $\Delta(p)$ при перемене способа ее нахождения оказалась ничтожною во всех местах, кроме пространства от 16 до 35%, потому что здесь $\Delta(p)$ изменяется весьма значительно (от 122 до 182). После этой-то поправки и получены числа, которые привожу вслед за сим:

Количество безводного спирта по весу p	Количество воды по весу q	Уд. вес при 15° Ц, отнесенный к воде при наибольшей ее плотности	
100	0	79367	Из многих моих определений.
95	5	80862	Среднее из 3 моих данных.
90	10	82246	» » 4 » »
85	15	83543	Из одного моего определения.
80	20	84792	Среднее из 2 моих определений.
75	25	86006	Из одного моего определения.
70	30	87199	Среднее из 3 моих определений.
65	35	88377	» » 2 » »
60	40	89536	» » 3 » »
55	45	90678	» » 2 » »
50	50	91796	» » 3 » »
45	55	92875	» » 4 » »
40	60	93900	» » 3 » »
35	65	94848	Из 1 моего определения.
30	70	95702	Среднее из 2 моих определений.
25	75	96445	Из 1 моего определения.
20	80	97080	По данным Гильпина.
15	85	97682	По определениям Гильпина.
10	90	98315	Среднее из определений Гильпина, Дринкуотера и моего.
5	95	99041	По Дринкуотеру.
0	100	99918	По Коппу.

При составлении средних чисел я держался правила, которое приведено на стр. 162, т. е. брал данные, принимая во внимание

вес наблюдения. Каждое число было исправлено порознь, помножено на вес и тогда взято среднее.

На приведенную таблицу должно смотреть как на практический результат определений. Здесь не введено ни одно число, не взятое из чистого опыта (оттого не взяты для низших спиртов данные Гей-Люссака). Если в этих числах и заключаются малые поправки, происшедшие вследствие того, что опыты производились при температуре, отличной от 15°, и вследствие того, что при смешении содержание спирта не было равно кратным числам, данным в таблице, то эти поправки столь малы и найдены столь точным путем, что от этих поправок прямой результат опыта не изменился в своем достоинстве. Чтобы оставаться верным этому принципу, я взял для 40, 45 и 50% спирта уд. веса, прямо определенные по данным, а не те, которые выводятся из формулы, выражающей сжатие от 40 до 54%. Таким образом, в числах приведенной таблицы заключаются такие же погрешности, как и в прямых данных опыта. Принимая наибольшую погрешность данных Гильпина (для низших спиртов) = 15, для данных Дринкуотера = 6 и определяя по моим опытам наибольшую погрешность каждого определения, я нашел (взявши среднюю величину), что наибольшая погрешность чисел, приведенных в таблице (исключая безводный спирт и воду) = 4.3. Интерполирование было ведено до тех пор, пока средняя погрешность вычисления[1] не была меньше наибольшей средней погрешности опыта. Притом соблюдалось и то, чтобы для каждого значения переменной вычисляемое значение уд. веса не отличалось от наблюденного более чем на величину наибольшей погрешности наблюдения. Только при такого рода интерполировании можно результатам интерполирования придавать большее доверие, чем числам прямого наблюдения. Этим только и могла достигаться цель интерполирования, которое произведено для всех смесей спирта с водою. Цель же была двоякая: найти эмпирическое выражение зависи-

[1] Легко определяется из суммы квадратов погрешностей, находимых при употреблении способа Чебышева, из вычисляемой для каждого члена суммы квадратов погрешностей.

мости для изменения уд. веса с изменением процента спирта и устранить мелкие неправильности, рассеянные в ряду данных опыта.

Чтобы произвести интерполирование для всех значений p от 0 до 100, я принял уд. веса воды и безводного спирта за несомненные (как на стр. 182), для p принял значения от 0 до 1, а не от 0 до 100 (чрез что получались весьма неудобные для счета цифры), и, наконец, принял уд. вес воды за 100 000. Прежде всего были отысканы значения

$$\frac{\frac{S-99918}{p}+20551}{1-p}=F_0(S,\ p).$$

Когда величины, полученные этим путем, были подвергнуты интерполированию, то оказалось неудобство двоякого рода: во-первых, от быстрого перегиба кривой, а, во-вторых, от того, что погрешность в $F_0(S,\ p)$ весьма неодинакова, при разных значениях p, если допустить одинаковую погрешность в S. Так, если S изменить при 10% на 3, то $F_0(S,\ p)$ изменится от этого на 33 (при значении $=5023$), а если S изменить на 3 при 50%, то от этого значение $F_0(S,\ p)$ (а именно 8614) изменится только на 14. Эта неравномерность распределения погрешности оказывает в практике вычисления огромное затруднение. Чтобы избежать его, я пробовал разные мето́ды и остановился на одной, которая дала наилучшие результаты. Она состоит в том, что значение S, а следовательно, и $F_0(S,\ p)$, принято при $p=0.5$ (50%) за несомненное. Это допущение, очень упростившее интерполирование, можно было сделать потому, что значение S при 50% определено по трем данным, весьма близким между собою. S при $p=50\%$ равно 91796, следовательно, $F_0(S,\ p)=8614$. Приняв это число за несомненное, я перенес начало координат по оси абсцисс (где отложены проценты) в точку, соответствующую этому несомненному значению, а именно все проценты изменены в $p-0.5$. Чтобы еще более облегчить весьма сложные вычисления, значения абсцисс увеличены в 20 раз, т. е. принято, что

$$x=20(p-0.5)=20p-10.$$

Тогда получился ряд простейших чисел для данных x, а именно: —10, —9, —8, ..., 0, 1, 2, ..., 9, 10. Это перенесение начала координат значительно упростило интерполирование, потому что по способу Чебышева, без которого, конечно, мне невозможно было бы и сделать этого интерполирования, все значения b_m (стр. 170): (0.1), (0.3), ..., (1.2), (1.4), ..., (2.3), (2.5), ... были равны 0, отчего все вычисления сократились по крайней мере в два раза.

Приняв значение $F_0(p, S)$ при $x=0$ (т. е. при $p=0.5$) за несомненное, должно было отыскать значения

$$\frac{F_0(S, p)-8614}{x}=F_1(S, p).$$

Кривая, выражающая эту функцию, не имеет такого перегиба, как кривая, выражающая $F_0(S, p)$, и потому вычисляется более удобно. При увеличении S на 3 значения $F_1(S, p)$ изменялись так: при $p=0.1$ $(x=-8)$ $F_1(S, p)$ изменяется на —4.2 (при значении 449); при $p=0.30$ $(x=-4)$ изменяется на —3.6, при $p=0.80$ $(x=6)$ изменяется на $+3.1$; при $p=0.9 (x=8)$ на $+4.2$. Следовательно, изменения в $F_1(S, p)$ почти одинаковы при разных значениях p или x, что весьма облегчает вычисление. Если среднюю погрешность в уд. весе назовем Δ, то погрешность в $F_1(S, p)$, говоря точно, равна

$$\frac{\Delta}{p(1-p)x}.$$

Чтобы найти среднюю погрешность в $F_1(S, p)$, найдем значение

$$\frac{n\Delta}{\Sigma p(1-p)x}.$$

Оно равно (конечно, не принимая во внимание знака $+$ или —)

$$\frac{18\Delta}{12.32}=\Delta\cdot 1.46.$$

Так как наибольшая погрешность в уд. весе $=4.3$, то наибольшая (средняя) погрешность в $F_1(S, p)=6.28$. Интерполиро-

вание было ведено до тех пор, пока средняя погрешность вычисления не была менее этой величины.

Мне остается упомянуть еще об одном обстоятельстве. Значения $F_0(S, p)$ и $F_1(S, p)$ при $p=0$ и при $p=1$ не могут быть прямо получены из данных, так, например, для $p=0$

$$F_0(S, 0)=\frac{\frac{99918-99918}{0}+20551}{1}.$$

Значение, прямо не определяемое. Не вводить же величин $F_0(S, p)$ и $F_1(S, p)$ для крайних точек кривой значит рисковать иметь большие отступления от опыта для значений p, близких к 0 и 1. По этой причине частными интерполированиями значений $F_0(S, p)$ около значений $p=0$ и $p=1$ были найдены значения $F_0(S, p)$ и для этих точек. Для нахождения $F_0(S, p)$ при $p=0$ взяты были данные Дринкуотера. Вот они:

Весовой процент безводного спирта	Уд. вес при $\frac{60}{60}$ °Ф	Уд. вес при $\frac{15}{4}$ °Ц с поправками, или S	Значение $F_0(S, p)$
1	99813	99731	1870
2	99629	99548	2093
3	99454	99374	2493
4	99283	99203	2788
5	99121	99041	3169
6	98963	98884	3530
7	98813	98734	3911
8	98668	98591	4308
9	98527	98451	4671
10	98389	98315	5023

Интерполирование по способу наименьших квадратов приемом Чебышева дало выражение

$$F_0(S, p)=1510+309.6p+4.49p^2.$$

Из этого видно, что при $p=0$

$$F_0(S, p)=1510, \text{ а потому } F_1(S, p)=710.4.$$

На стр. 184 приведено интерполирование значений $F_0(S, p)$ для промежутка от 85 до 100%, с тем только различием, что

переменною там взято не p, а $x=q$, притом x выражено не долями единицы, а процентами, а потому из формулы (XXX) находим для пространства от $p=1$ до $p=0.85$ или от $q=0$ до $q=0.15$:

$$F_0(S,\ p)=10727.5-188.729q+2.969q^2.$$

Откуда находим, что при $q=0$ или при $p=1$,

$$F_0(S,\ p)=10727 \text{ и } F_1(S,\ p)=211.3.$$

Таким образом определились с положительностию концы кривой. Теперь приведем таблицу значений $F_0(S,\ p)$ и $F_1(S,\ p)$.

Процентное содержание спирта по весу	Значение p	Значения $F_0(S,\ p)$ или $\frac{\frac{S-99918}{p}+20551}{1-p}$	Значения x или $20p-10$	Значения $F_1(S,\ p)$ или $\frac{F_0-8614}{x}$: данные значения или и для интерполирования	вычисленные по формуле (XXXIV)	разности	Вычисленные по формуле (XXXV) уд. веса или значения S_{15}	Разность $S-S_{15}$
0	0	1510	—10	+710.4	+708.38	+2.0	99918	0
5	0.05	3169	— 9	+605.0	+609.70	—4.7	99039	+2
10	0.1	5023	— 8	+448.87	+452.21	—3.3	98313	+2
15	0.15	6640	— 7	+282.0	+274.25	+7.7	97689	—7
20	0.2	7951	— 6	+110.5	+102.85	+7.6	97087	—7
25	0.25	8879	— 5	— 53.0	— 44.77	—8.2	96437	+8
30	0.3	9282	— 4	—167.0	—159.53	—7.5	95696	+6
35	0.35	9331	— 3	—239.0	—238.74	—0.3	94848	0
40	0.4	9177	— 2	—281.5	—284.43	+2.9	93902	—2
45	0.45	8909	— 1	—295.0	—301.59	+6.6	92877	—2
50	0.5	8614	0		—296.66		91796	0
55	0.55	8336	1	—278.0	—176.19	—1.8	90679	—1
60	0.6	8119	2	—247.5	—245.69	—1.8	89537	—1
65	0.65	7987	3	—209.0	—208.95	—0.0	88377	0
70	0.7	7937	4	—169.25	—267.60	—1.7	87201	—2
75	0.75	8007	5	—121.4	—121.24	—0.2	86006	0
80	0.8	8218	6	— 66.0	— 68.07	+2.1	84790	+2
85	0.85	8575	7	— 5.6	— 6.13	+0.5	83543	0
90	0.9	9154	8	+ 67.5	+ 64.83	+2.7	82244	+2
95	0.95	9841	9	+130.3	+140.70	—4.4	80864	—2
100	1.0	10727	10	+211.3	+209.54	+1.8	79367	0

Рядом с данными значениями для $F_1(S, p)$ поставлены и те значения ее, которые вычисляются из найденной по интерполированию зависимости. Последний столбец занимают уд. веса, вычисленные по интерполированию, и разность между данными уд. весами (стр. 198) и вычисленными. Для вычисления уд. весов по значениям $F_1(S, p)$ была употреблена формула, которая вытекает из зависимости между S и $F_1(S, p)$, а именно:

$$S = 99918 - 20551p + p(1-p)8614 + p(1-p)(20p-10)F_1(S, p).$$

Для интерполирования, которое должно было продолжить до седьмого порядка, чтобы погрешность вычисления не была более погрешности опыта, для этого интерполирования служили следующие вспомогательные величины, обозначенные так, как предлагает в своем мемуаре П. Л. Чебышев:

(0,0) = 20		
(0,2) = 770	(1,1) = (0.2)	
(0,4) = 50666	(1,3) = (0.4)	(2,2) = 21021
(0,6) = 3956810	(1,5) = (0.6)	(2,4) = 2006169
(0,8) = 335462666	(1,7) = (0.8)	(2,6) = 183125481
(0,10) = 29828683850	(1,9) = (0.10)	(2,8) = 16913371209
(0,12) = 2734857072266	(1,11) = (0.12)	(2,10) = 1586452744041
(0,14) = 256075605906890	(1,13) = (0.14)	(2,12) = 150783608624649

(3,3) = 622987.2
(3,5) = 75104568.0
(3,7) = 7755240427.2
(3,9) = 772129674936.0
(3,11) = 76122010551787.2.
(4,4) = 15648900.925
(4,6) = 2328056759.582
(4,8) = 270877902170.17
(4,10) = 29105230719235.6

$(5,5) = 441494601.350$

$(5,7) = 76072932145.67$

$(5,9) = 9709997316363.75$

$(6,6) = 10392654096.53$

$(6,8) = 2067857210166.9$

$(7,7) = 277122585539.4$

$(0,2m-1) = 0$

$(1,2m) = 0$

$(2,2m-1) = 0$

$(3,2m) = 0$

и т. д.

$b_m = 0.$

$a_1 = 20$

$a_2 = 38.5$

$a_3 = 27.3$

$a_4 = 29.63642$

$a_5 = 25.11914$

$a_6 = 28.21249$

$a_7 = 23.53971$

$\Sigma u_i = +439.625$

$\Sigma u_i x_i = -15508.5$

$\Sigma u_i x_i^2 = +183947.9$

$\Sigma u_i x_i^3 = -1180412.1$

$\Sigma u_i x_i^4 = +16676644.7$

$\Sigma u_i x_i^5 = -96496978.5$

$\Sigma u_i x_i^6 = +1481152895.9$

$\Sigma u_i x_i^7 = -8324149220.$

$K_0 = +21.98125$

$K_1 = -20.141$

$K_2 = +7.9455$

$K_3 = -0.256744$

$K_4 = -0.02409$

$K_5 = +0.005616$

$K_6 = -0.0004582$

$K_7 = -0.00001338$

$\Psi_0(x) = 1$

$\Psi_1(x) = x$

$\Psi_2(x) = x^2 - 38.5$

$\Psi_3(x) = x^3 - 65.8x$

$\Psi_4(x) = x^4 - 95.4364x^2 + 1141.00$

$\Psi_5(x) = x^5 - 120.5556x^3 + 2793.84x$

$\Psi_6(x) = x^6 - 148.768x^4 + 5486.34x^2 - 32190$

$\Psi_7(x) = x^7 - 172.308x^5 + 8324.18x^3 - 97957x$

$K_0\Psi_0(x) =$	$+21.98$			
$K_1\Psi_1(x) =$		$-20.141x$		
$K_2\Psi_2(x) =$	-305.90		$+7.9455x^2$	
$K_3\Psi_3(x) =$		$+16.894x$		$-0.25674x^3$
$K_4\Psi_4(x) =$	-27.49		$+2.2990x^2$	
$K_5\Psi_5(x) =$		$+15.676x$		$-0.67704x^3$
$K_6\Psi_6(x) =$	$+14.75$		$-2.5138x^2$	
$K_7\Psi_7(x) =$		$+1.311x$		$-0.11138x^3$

Отсюда выводим, что u или

$$F_1(S,\ p) = -296.66 + 13.740x + 7.7307x^2 - 1.04516x^3 + 0.044075x^4 + 0.0079215x^5 - 0.00045820x^6 - 0.000013380x^7. \quad \text{(XXXIV)}$$

Для отыскания погрешности вычисления, сопряженной с употреблением разных порядков, находим:

(0.0)	$K_0^2 = 9663.40$	$\Sigma u_i^2 = 1715776.19$
(1.1)	$K_1^2 = 312358.11$	$\Sigma d_0^2 = 1706112.70$
(2.2)	$K_2^2 = 1327077.12$	$\Sigma d_1^2 = 1393754.59$
(3.3)	$K_3^2 = 41065.79$	$\Sigma d_2^2 = 66677.47$
(4.4)	$K_4^2 = 9081.53$	$\Sigma d_3^2 = 25611.71$
(5.5)	$K_5^2 = 13899.71$	$\Sigma d_4^2 = 16530.18$
(6.6)	$K_6^2 = 2202.00$	$\Sigma d_5^2 = 2630.48$
(7.7)	$K_7^2 = 39.51$	$\Sigma d_6^2 = 428.48$
		$\Sigma d_7^2 = 381.98$

Отсюда выводим, что средняя погрешность, сопряженная с ограничением интерполирования членом $K_7\Psi_7(x)$, есть следующая:

$$E_7 = \sqrt{\frac{381.98}{20}} = 4.37.$$

$x = 20p - 10$

$-0.024090x^4$

$+0.0056160x^5$

$+0.068165x^4$ $-0.00045820x^6$

$+0.0023055x^5$ $-0.000013380x^7$

Откуда находим (стр. 201), что средняя погрешность уд. веса

$$\Delta = \frac{4.37}{1.46} = 3.$$

В действительности средняя разность вычисленных и наблюденных уд. весов (взявши, конечно, только те значения, для которых S не принято за несомненную величину) $= 2.6$. Так как нигде вычисленное значение S_1 не разнится от наблюденного более чем на величину наибольшей погрешности, то формула (XXXIV) дает значения весьма вероятные, которые можно принять с большею уверенностию, чем числа, взятые из прямых опытов. Сличение вычисленных и наблюденных уд. весов показывает, что наибольшее согласие существует именно для тех определений, которые сделаны с большею точностию, а именно для определений от 0 до 10% (определения Дринкуотера) и от 35 до 100% (мои лучшие определения). Вычисленные по этой формуле значения приведены на стр. 203.

Из формулы (XXXIV) выводим:

$$F_0(S,\ p) = 1530.2 + 24844.8p + 195911.2p^2 - 1202079.2p^3 +$$
$$+ 2448694.4p^4 - 2061296p^5 + 162016p^6 + 783616p^7 - 342528p^8.$$

А отсюда выводим, что

$$S_{15} = 99918 - 19020.8p + 23314.6p^2 + 171066.4p^3 -$$
$$- 1397990.4p^4 + 3650773.6p^5 - 4509990.4p^6 + 2223312p^7 +$$
$$+ 621600p^8 - 1126144p^9 + 342528p^{10}. \qquad \text{(XXXV)}$$

Здесь p выражено в долях единицы, а уд. вес воды при наибольшей ее плотности принят равным 100 000. S_{15} выражает уд. вес (исправленный на взвешивание в воздухе и т. п.) при 15°, принимая [уд. вес] воды при 4° за 100 000.

Совершенно так же (стр. 194—196), как для температуры 15°, поступал я для определения уд. весов при других температурах. Привожу таблицу, составляющую результат этих вычислений. На числа этой таблицы должно также смотреть (стр. 199), как на прямые данные опыта. Для процентов ниже 35 уд. веса взяты от Гильпина. Для воды взяты числа Коппа.

Весовое содержание безводного спирта в процентах	Уд. вес, выведенный по данным опыта, принимая уд. вес воды при наибольшей ее плотности за 100 000			
	при 0° Ц	при 10° Ц	при 20° Ц	при 30° Ц
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	99113	98945	98680
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	95115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	82515	84366	83483
85	84789	83967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80433	79553
100	80625	79788	78945	78096

Интерполирование этих чисел представило более затруднений, чем мне казалось с первого раза. Перепробовав разные методы, я остановился на следующей, оказавшейся наилучшею, хотя еще

не вполне удовлетворительною. Очевидно, что возможно (сообразно с (XXXIII)) положить

$$S_t = S_{15} + (15 - t) F(p,\ t),$$

потому что эта формула означает только, что при $t = 15$ $S_t = S_{15}$, что несомненно. Что касается до $F(p,\ t)$, то она оказывается зависимою и от t, и от p. При $p = 1$ и при $p = 0$ значения ее принимаю за несомненные — это суть функции от температуры, называю их $F_1(t)$ (для безводного спирта, $p = 1$) и $F_0(t)$ (для воды, $p = 0$). Очевидно, поэтому, что

$$S_t = S_{15} + (15 - t)\{F_0(t) + p[F_1(t) - F_0(t) + (1 - p)\psi(p, t)]\}. \quad \text{(XXXVI)}$$

Значения $F_0(t)$ и $F_1(t)$ легко найти из данных уд. весов воды и безводного спирта, а именно:

При	$t=$	0	$F_0(t)=$	4.67:	$F_1(t)=$	83.87
»	»	10	»	11.4	»	84.2
»	»	20	»	17.4	»	84.4
»	»	30	»	22.61	»	84.73

или вообще (в пределах от 0 до 30°):

$$\left.\begin{aligned} F_0(t) &= 4.67 + 0.7105t - 0.00376t^2; \\ F_1(t) &= 83.87 + 0.0338t - 0.00022t^2. \end{aligned}\right\} \quad \text{(XXXVII)}$$

Следовательно:

$$F_1(t) - F_0(t) = 79.20 - 0.6767t + 0.00354t^2. \quad \text{(XXXVIII)}$$

Таким образом, в формуле (XXXVI) известны S_{15} (как функция p, значение которой приведено на стр. 207), $F_0(t)$ и $F_1(t)$, а потому для данных t и p приводим значения $\psi(p,\ t)$, вычисленные по формуле

$$\psi(p,\ t) = \frac{\dfrac{\dfrac{S_t - S_{15}}{15 - t} - F_0(t)}{p} - F_1(t) + F_0(t)}{1 - p}.$$

В этой формуле, равно как и во всем последующем вычислении, p выражено в долях единицы, а не в процентах.

p	Значения $\psi(p, t)$ при температурах (данные из опытов)				Значения $\theta_{15}(p)$, вычисленные по данным опыта	Вычисленные по формуле (XLI) значения $\theta_{15}(p)$	Среднее опытное значение $\theta_t(p)$	Вычисленное по формуле (XLI) значение $\theta_t(p)$
	0°	10°	20°	30°				
	1	2	3	4	5	6	7	8
0.05	— 46.95	— 5.05	— 41.16	— 37.56	— 40.3	— 48.15	+0.06	—0.38
0.1	— 6.56	+ 5.78	— 5.67	— 8.31	— 6.7	— 1.82	—0.12	—0.07
0.15	+ 30.20	24.15	+ 38.71	+ 35.67	+ 32.8	+ 37.86	—0.42	+0.21
0.2	71.38	57.75	69.88	61.90	66.4	70.02	+0.05	0.44
0.25	110.56	92.80	86.53	84.27	96.6	94.36	0.98	0.62
0.3	132.57	129.33	100.39	103.64	117.8	111.10	1.31	0.76
0.35	131.91	124.48	113.91	108.40	120.1	120.87	0.76	0.86
0.4	135.50	126.17	140.67	111.78	124.6	124.60	0.67	0.92
0.45	133.42	126.22	118.00	110.11	121.8	123.49	0.71	0.93
0.5	128.00	117.60	113.00	110.48	118.9	118.9	»	0.89
0.55	120.56	112.98	105.42	99.58	110.0	112.23	0.62	0.82
0.6	117.25	109.68	99.75	93.10	105.1	104.88	0.82	0.70
0.65	110.11	104.97	97.51	90.14	100.2	98.15	0.74	0.53
0.7	101.03	96.37	92.53	90.17	95.5	93.15	0.25	0.32
0.75	98.84	97.08	93.20	88.68	93.9	90.71	0.46	0.07
0.8	93.55	96.00	85.75	92.85	93.0	91.30	+0.14	—0.22
0.85	86.93	90.27	87.60	94.27	90.4	94.95	—0.39	—0.57
0.9	73.10	80.90	120.10	110.20	92.5	101.15	—1.70	—0.95
0.95	79.20	101.80	106.40	122.40	101.1	118.78	—1.71	—1.38

Сличая значения $\psi(p, t)$ по горизонтальным и вертикальным строкам, замечаем, что и эта функция зависит от p и от t, но в пределе погрешности опыта можно допустить, как показала проба, что

$$\psi(p, t) = \theta_{15}(p) + (15 - t)\,\theta_t(p), \qquad \text{(XXXIX)}$$

а потому при $t = 15$

$$\psi(p, t) = \theta_{15}(p).$$

Чтобы найти среднее значение $\theta_{15}(p)$, я поступил так: сложил данные из опыта значения $\psi(p, t)$ и разделил на 4, что и будет

справедливо, если уравнение (XXXIX) справедливо, потому что 15° лежит как раз в середине между данными значениями $\psi(p, t)$. Но так как значения $\psi(p, t)$ заключают в себе неодинаковую погрешность, то этот способ должно было немного изменить, сообразуясь *с весом* разных значений $\psi(p, t)$. Предположим, что в данных S заключается погрешность Δ, тогда в значениях $\psi(p, t)$ будет заключаться погрешность

$$\frac{\Delta}{(15-t)\,p(1-p)}.$$

Следовательно, значения $\psi(p, t)$ для 0 и 30° будут заключать в три раза меньшую погрешность, чем значения для 10 и 20°, а потому *вес чисел*, данных в столбцах 1 и 4, в девять раз более, чем в столбцах 2 и 3. По этому соображению, для нахождения опытного значения $\theta_{15}(p)$ я брал среднее следующим образом: 9 раз взятые значения 1-го столбца сложены со значениями 2-го и 3-го столбцов и с 9-кратным значением 4-го столбца. Полученная сумма была разделена на 20, что и дало значения $\theta_{15}(p)$. Значения, полученные таким образом для $\theta_{15}(p)$, приведены в таблице в 5-м столбце. Они интерполированы относительно p по способу наименьших квадратов приемом Чебышева, приняв величину для $p=0.5$ за несомненную,[1] что и дало значения

$$\theta_{15}(p)=118.9-5.87x-1.037x^2+0.2381x^3-0.00070x^4-\\-0.000716x^5, \qquad \text{(XL)}$$

[1] Причины, заставившие меня принять значение $\theta_{15}(p)$ при $p=0.5$ за несомненное, те же, что и для интерполирования, описанного на стр. 200. Сходство функций особенно побудило к тому. Все приемы были употреблены те же, как для интерполирования $F_0(S, p)$. Чтобы пользоваться значениями (0.2), (0.4), . . ., (2.2), (0.4), . . ., которые были приведены на стр. 204—205, я перенес начало координат в 0.5, принял $x=20p-10$, отыскал значения $\theta_{15}(p)$ при $p=0$ и $p=1$ (а именно при $p=0=-100$, при $p=1=+120$) и интерполируя нашел, что

$$u=-117.38-20.740x+4.7612x^2-0.01406x^3-0.014316x^4.$$

Так как

$$u=\frac{\theta_{15}(p)-118.9}{p-0.5},$$

где $x = 20p - 10$, как в прошлом интерполировании. Между формой кривой $\theta_{15}(p)$ и $F_0(S, p)$ (стр. 210) замечается большое сходство, что, вероятно, зависит от сущности явления. Из (XL) находим, подставляя вместо x его значение:

$$\theta_{15}(p) = -99.6 + 1066.3p - 577.3p^2 - 3596.6p^3 + \\ + 5613.8p^4 - 2290.6p^5. \qquad \text{(XLI)}$$

Этой формуле соответствуют значения $\theta_{15}(p)$, приведенные в таблице в 6-м столбце.

Когда они стали известны, то очевидно (по формуле XXXIX), что

$$\theta_t(p) = \frac{\psi(p, t) - \theta_{15}(p)}{15 - t}.$$

Вычисляю из данных таблицы эти величины и привожу средние из них в предпоследнем столбце предшествующей таблицы. Средние величины найдены сообразно с весом данных, подобно тому, как найдены числа 5-го столбца. Эти значения интерполированы по p (подобно двум предшествующим интерполированиям) и дали выражение

$$\theta_t(p) = -0.74 + 7.67p - 8.77p^2. \qquad \text{(XLII)}$$

По этой формуле вычислены для данных p значения $\theta_t(p)$, приведенные в 8-м столбце предшествующей таблицы. Несомненно,

---

то

$$\theta_{15}(p) = 118.9 - 1.037x^2 - 0.00070x^4 + x(-5.87 + 0.2381x^2 - 0.000716x^4).$$

По этой-то формуле (равнозначащей с формулою XL) и отысканы значения $\theta_{15}(p)$, приведенные в таблице в 6-м столбце. Для описываемого интерполирования значения вспомогательных чисел, кроме приведенных на стр. 204—205, суть:

$$\sum u_i = +593; \qquad K_0 = +29.65;$$
$$\sum u_i x_i = -16682; \qquad K_1 = -21.665;$$
$$\sum u_i x_i^2 = +94194; \qquad K_2 = +3.3949;$$
$$\sum u_i x_i^3 = -1106438; \qquad K_3 = -0.01406;$$
$$\sum u_i x_i^4 = +8088954. \qquad K_4 = -0.014316.$$

что это последнее вычисление проведено недостаточно далеко.

Чтобы видеть, насколько удовлетворяет приведенный способ интерполирования данным опыта, вычисляю по формулам (XXXVI) и (XXXIX) уд. веса, подставив найденные значения функций:

% безводного спирта по весу	Вычисленные уд. веса при 0° Ц	при 10° Ц	при 20° Ц	при 30° Ц
0	99988	99975	99831	99579
10	98498	98405	98193	97882
20	97579	97275	96879	96409
30	96508	95983	95396	94763
40	94944	94259	93536	92790
50	92956	92189	91398	90595
60	90735	89942	89127	88299
70	88410	87611	86782	85931
80	86021	85210	84361	83479
90	83500	82672	81807	80911
100	80625	79788	78945	78096

Средняя погрешность равна 8.4, но для 30% (при 0°), для 40% (при 20°) и для 90% (при 0°) заметна значительная разность, показывающая недостаточность формул, употребленных нами. Когда буду иметь время, постараюсь отыскать выражение, настолько же удовлетворяющее факту, как и (XXXV).

Итак, формула, соответствующая (XXXVI), и с некоторою точностию выражающая изменение уд. веса разных смесей спирта и воды, в зависимости от содержания безводного спирта (p в долях единицы) и от температуры (t° Ц), есть (по формулам от XXXV до XLII) следующая:

$$S_t = 99918 - 19020.8p + 23314.6p^2 + 171066.4p^3 - 1397990.4p^4 + 3650773.6p^5 - 4509990.4p^6 + 2223312p^7 + 621600p^8 - 1126144p^9 + 342528p^{10} + (15 - t)[4.67 + 0.7105t - 0.00376t^2 + p[79.20 - 0.6767t + 0.00354t^2 + (1 - p)\{-99.6 + 1066.3p - 577.3p^2 - 3596.6p^3 + 5613.8p^4 - 2290.6p^5 + (15 - t)(-0.74 + 7.67p - 8.77p^2)\}]].$$

Здесь S есть уд. вес при температуре $t°$ Ц, принимая воду при наибольшей ее плотности за 100 000.

Эта формула все-таки есть одна из простейших параболических формул, выражающих значение S_t с точностию, доступною опытам.

Должно думать, что успехи молекулярной механики дадут возможность выразить эту зависимость несравненно проще.

Выводы, какие можно было сделать из этой формулы, а также и нахождение более точной и простой формулы оставляю до другого раза, когда справедливость некоторых замеченных мною особенностей подтвердится над другими растворами, к изучению которых и полагаю вскоре приступить [9].

ЛЕКЦИИ ПО ХИМИИ РАСТВОРОВ



РАСТВОРЫ

КУРС ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ЧИТАННЫЙ В 1873—1874 гг.
ПРОФЕССОРОМ МЕНДЕЛЕЕВЫМ

[ВВЕДЕНИЕ]

Прежде, чем приступить к изложению какого-либо отдела из теоретической химии, необходимо сделать краткий очерк ее подразделений. Цель этого разделения чисто практическая, какого-либо научного основания здесь нет.

Теоретическую химию можно разделить на два обширных отдела: химическую статику и химическую динамику. В химической статике рассматривается не самый процесс химических реакций, а его результаты; другими словами, рассматриваются тела в состоянии покоя, понимая последний в том условном значении, какое допускается современными воззрениями, т. е. в смысле подвижного равновесия или, по выражению Томсона, в смысле гармонического движения.

Наши теоретические сведения преимущественно сосредоточены в этом отделе химии; второй же отдел, динамика, вследствие чрезвычайно малого количества сведений, почти не существует как самостоятельная часть.

В отделе химической динамики рассматривается самый процесс реакций; в этот отдел, например, входит измерение силы химического сродства между различными телами, исследование физических явлений, сопровождающих химические реакции; так, предметом изучения особой части термохимии являются термические

явления при химических процессах, например выделение или поглощение тепла. В динамике мы имеем, следовательно, переход или связующее звено между химиею и физикой.

Познакомившись таким образом с характерами двух главных отделов теоретической химии, перейдем к рассмотрению их дальнейших подразделений.

В основание различия движений физического и химического кладут то понятие, что движение физическое есть гармоническое движение, повторяющееся; химические же процессы, напротив, обусловливаются неповторяющимся движением. Представим себе два тела, различие которых основывается по нынешним понятиям на различии движения частиц, их составляющих; если представим далее, что эти два тела проникают одно в другое, то здесь могут быть два случая: или различные движения этих двух тел уничтожаются в отдельности, соединяясь в одно движение, которым обусловится характер нового происшедшего тела, так что, следовательно, здесь не будет повторяющегося проникновения частиц одного тела в другое; или, второй случай, различные движения сохранят свою самостоятельность, так что тела останутся способными к разъединению и новому соединению и т. д. Первый случай показывает на существование химического процесса, второй — на физическое явление. Основываясь на этом различии, статику делят еще на статику в собственном смысле и диссоциацию.

Статика в собственном смысле рассматривает только результаты химических процессов, т. е. результаты первого случая взаимного проникновения частиц двух тел, предполагая, однако в этих телах существование движения частиц.

Диссоциация же рассматривает тела в том их состоянии, когда в них можно предположить существование химического непостоянства или присутствие физического движения, хотя тело остается одно и то же. Суть-то здесь в том, что в некоторых телах при возвышенной температуре является стремление частиц к разъединению; но в них также остается еще, если температура не слишком высока, и стремление к новому соединению; при равновесии напряженности этих стремлений у нас получится тело с опреде-

ленным составом, в котором будет происходить движение выделяющихся и соединяющихся снова частиц, следовательно, род физического движения.

Результаты химических процессов можно изучать с двух сторон, именно: или рассматривать весовое соотношение составных частей полученного тела, или физические свойства, характерные для него. Поэтому статику в собственном смысле подразделяют еще на стехиометрию, или статику весовых отношений, и на физическую химию, или отдел об отношении между составом тела и его физическими свойствами.

Стехиометрия имеет дело с двумя родами химических соединений: а) определенными и b) неопределенными. Последнее разделение при нынешнем состоянии науки можно считать вполне искусственным. Об определенных химических соединениях мы распространяться не будем, так как этот отдел предполагается известным, упомянем только, что он разработан лучше всех других, не исключая и учения о неопределенных химических соединениях. Между ними различают теперь три класса: а) сплавы, b) изоморфные смеси и с) растворы; о других сведений почти нет. Растворы, наиболее исследованные из неопределенных соединений, дают некоторый повод думать, что нет резкой границы между определенными и неопределенными соединениями. Изоморфные смеси проявляют тоже какие-то сложные отношения между составными частями, а не состоят из смешения последних во всевозможных пропорциях. Но все-таки данные не позволяют выяснить взаимное отношение между определенными и неопределенными соединениями.

Физическая химия представляет весьма интересные и важные в научном отношении данные. Надо только припомнить, какое важное значение имело изучение плотностей паров и газов по отношению к их физическим свойствам при установке понятия о частице; известна также та существенная помощь, какую приносит изучение теплоемкости элементов для определения их атомных весов; этих примеров достаточно для желания наибольшего развития этой части химии. В ней рассматриваются тела по отношению ко всем физическим явлениям: магнетизму, свету и т. д.

Этим кратким перечислением подразделений, вводимых в статику, мы и окончим ее рассмотрение и перейдем к динамике.

Второй главный отдел химии, динамика, занимается, как уже сказано выше, изучением самого процесса химических реакций. Как и статика в собственном смысле, динамика изучает реакции с двух сторон: a) со стороны весовых отношений между телами во время реакции и b) со стороны физических явлений, сопровождающих реакцию и берущих в ней свое начало.

К первой части динамики можно отнести, например, учение о скорости реакций. Исследования этого рода начались с наблюдения Бертело над образованием эфиров. Точных данных для решения этого вопроса, однако, не получено. Сюда же относятся и исследования английского ученого Гладстона о химической деятельности. Опыты его состояли в следующем. Он брал растворы $AgNO^3$ в воде различной концентрации и опускал в них медную пластинку определенной поверхности и веса; медь растворялась, вытесняя из соединений Ag, которое и осаждалось на пластинке; после реакции измерялось количество растворившейся меди. Из своих опытов Гладстон вывел, что это количество меди, или химическая деятельность, нисколько не зависит от времени, от продолжительности реакции, но зависит от концентрации раствора, и отношение это таково, что с увеличением концентрации вдвое химическая деятельность увеличивается втрое, что видно из прилагаемой таблицы:

Крепость раствора $AgNO^3$	Количество раствора Cu
0.35% · 1	0.00475
0.35% · 2	0.01375
0.35% · 3	0.0245
0.35% · 4	0.0420
0.35% · 5	0.0600
0.35% · 6	0.0785
0.35% · 7	0.0975
0.35% · 8	0.1230
0.35% · 9	0.1440
0.35% · 10	0.1675
0.35% · 11	0.1955
0.35% · 12	0.2244

Здесь крепость в 0.35% $AgNO^3$ принята за единицу; медная пластинка при каждом опыте находилась в растворе 10 минут. Это, если можно выразиться, дву-тройное правило имеет место и для других комбинаций, например Pb и Sn. Но это отношение между концентрацией и химической деятельностью сохраняется только до известной степени концентрации; при высших же степенях это отношение переходит в простую пропорциональность, и это изменение надо, вероятно, приписать влиянию воды.

Впоследствии эта часть динамики займет такое же важное место, как и стехиометрия, но пока еще она мало разработана.

Вторая часть динамики занимается изучением физических явлений, имеющих место при ходе реакции. Первое место занимает здесь термохимия. Развитие ее началось с сравнительно недавнего времени. До 1810 или 1812 г. считали выделение тепла результатом только физических процессов. На теплоту тогда смотрели, как на какую-то невесомую материю, жидкость, которая в разных количествах заключалась во всех телах; при этом телам с бóльшим количеством этой теплотной жидкости приписывалась способность переливать ее при соприкосновении с телами, содержащими меньшее ее количество, в эти последние. Таким же образом объясняли теплотные явления и при химических реакциях: только как результат простого соприкосновения реагирующих тел. Но благодаря исследованиям Гей-Люссака эта гипотеза начала падать, и с 30-х годов начали смотреть на химические процессы, как на единственный источник теплоты в реакциях. Это воззрение было, однако, не вполне верно: так, при химических процессах часто происходит поглощение тепла. Основателями термохимии надо считать Фавра и Зильбермана, которые дали ряды чисел. Точность этих чисел отвергалась некоторыми учеными, например Томсеном, но была доказана Бертело. Из данных Фавра и Зильбермана сделано мало выводов и обобщений; но некоторые из сделанных очень просты и ясны; между прочим, эти данные позволяют заключить, что обратная реакция требует то же количество теплоты, что и прямая, только с обратным знаком.

Некоторые ученые старались приложить термические данные к определению силы химического сродства. Химические процессы рассматриваются ими как падение частиц одного тела на частицы другого; при ударе частиц друг о друга отделяется теплота. Дальнейшие их соображения заключаются в том, что чем сильнее сродство между телами, тем сильнее стремление частиц друг к другу, сильнее столкновение, тем больше, следовательно, выделяется теплоты. Это, конечно, не более как гипотеза.

Вопрос о количестве теплоты, выделяемой или поглощаемой при химических реакциях, очень сложен, так как рядом с химическим процессом имеют место и физические явления, также могущие влиять на термическую сторону дела. Мы не знаем, какую часть, например, выделившейся теплоты надо приписать химическому процессу, какую физическому. Несомненно, однако, что химические процессы способны сами по себе к выделению или поглощению тепла; числовые данные только нам неизвестны, потому что они маскируются единовременными физическими явлениями.

РАСТВОРЫ

Изучение растворов начинается с алхимиков; у них мы встречаем первые сведения о растворах и даже разделение последних на насыщенные и ненасыщенные. Но тогда, да и после еще, во время Лавуазье, не различали еще определенных химических соединений от неопределенных, и вообще на химические соединения тогда смотрели с двух различных точек. Одни смотрели на химические соединения, следовательно и на растворы, как на соединения определенные; представителем этого взгляда был Прут. Совершенно противоположного воззрения держался сначала Бертоле, который не признавал вовсе соединений в определенных пропорциях и считал все соединения за неопределенные. Впоследствии он убедился в ложности своего воззрения, и с этих-то пор началось разделение соединений на определенные и неопределенные.

Наиболее строго проводили это различие во времена Дальтона и Берцелиуса, когда последним был открыт закон эквивалентов. Развитие этого взгляда пошло так далеко, что на растворы и химические соединения стали смотреть как на результаты двух совершенно различных сил: химического сродства и сродства растворения, как тогда называли их, и причиной последнего считали сцепление. Тогда же думали, что химические определенные соединения происходят между телами разнородными, т. е. обладающими противоположными электричествами, а растворы — между телами однородными. В это время добыто много фактических данных относительно растворов, так как тогда ими много зани-

мались, хотя чаще и не с научной целью; к этому времени относятся исследования Гей-Люссака над пределами растворимости различных солей; тогда же был открыт Дальтоном закон для растворимости газов под разными давлениями. Но более глубоких вопросов о сущности растворов не затрагивалось.

Такой взгляд на растворы существовал между учеными до 40-х годов, когда началась перемена в этом взгляде благодаря некоторым наблюдениям над сплавами. Именно, для некоторых сплавов были найдены пайные отношения между составными частями, что заставило смотреть на сплавы, которые также относились к неопределенным соединениям, как на соединения, аналогичные определенным.

Впоследствии это воззрение перенесли и на другие неопределенные соединения, в том числе и на растворы, и изучение последних с тех пор пошло в этом направлении. Этот взгляд подтверждался и другими фактами; найдено было, что HCl и HNO^3 дают с водой при своем растворении вполне определенные химические соединения. Наблюдения над физическими свойствами растворов, их теплоемкостью, замерзанием и т. д. приводили к тому же заключению.

Первые исследования над термическими явлениями принадлежали Персону. Он исследовал теплоемкость растворов и скрытую теплоту при их образовании. Относительно последнего вопроса он пришел к заключению, что поглощение или выделение тепла обусловливается следующими тремя актами, имеющими место при растворении соли: 1) химическим соединением соли с определенным количеством воды, вследствие чего выделяется теплота; 2) переменой физического состояния соли с таянием, при этом тепло поглощается, и 3) распределением частиц полученного химического соединения с водою между частицами остальной массы воды. Здесь также происходит поглощение тепла. Поглощение или отделение тепла обусловливается, значит, только большим преобладанием одного из этих явлений.

Теперь для объяснения явления растворения прилагают к нему понятие о диссоциации. Аналогия между этими двумя явлениями

следующая: как к раствору какого-либо тела при определенной температуре можно прибавить только одной из составных частей, именно воды, так и к телу, подвергшемуся диссоциации, можно прибавить только одну из составных частей, а не само тело.

С другой стороны, стараются доказать, что в растворах данное тело подвергается разложению, степень которого зависит от различных условий. Левель, открывший в 1840 г. пересыщенные растворы, показал, что в растворе имеется определенное соединение, способное существовать в изомерных состояниях при определенных условиях.

Взгляд на растворы как на диссоциацию еще не выработался, так что вопрос о сущности растворов еще не решен и представление о них не ясно. Главная трудность вопроса в том, что растворы противоречат атомистической гипотезе, служащей основанием всей нынешней химии.

Теперь растворы определяются как соединения в неопределенных отношениях двух тел, причем образуется одно однородное тело, имеющее физические свойства — точнее, физическое состояние (Aggregatzustand) — одной из составных частей. Под словом «растворы» понимают обыкновенно только растворы газов, жидкостей и твердых тел в жидкостях. Но это понятие узкое и потому неверное. Может происходить также растворение газа в твердом теле, жидкости в газах и т. д. На существование последнего явления есть некоторые указания Реньо. Он заметил, что упругость пара в воздухе не равна упругости в безвоздушном пространстве, хотя, принимая во внимание свойства газов, надо было ожидать противного. Из этого факта можно вывести заключение, что между парами и воздухом существует более тесная связь, чем простое смешение, такая же связь, какая между растворителем и растворенным телом; здесь, значит, мы имеем указание на существование раствора жидкости в газах. Этими вопросами мы заниматься не будем, а рассмотрим только растворы газов, жидкостей и твердых тел в жидкостях.

РАСТВОРЫ ГАЗОВ

Бóльшая или меньшая растворимость газов в жидкостях зависит от нескольких причин: от природы газа и жидкости, от температуры, от давления. Относительно первого условия различают растворимость газов постоянных и газов, сгущающихся в жидкость, газов, не имеющих химического сродства к растворителю и имеющих его. Найденные для растворения газов законы (Генри—Дальтона) справедливы только для первого рода газов, и притом замечена такая зависимость, что чем более газ отступает от законов Гей-Люссака и Мариотта, тем более отступает он от закона Генри—Дальтона. Газы, дающие с растворителем прочные химические соединения, также не следуют последнему закону.

Для газов несовершенных никаких законов не найдено. Замечено только, что чем легче сгущается газ, тем большею растворимостью он обладает; относительно же химической стороны дела найдено, что газ более растворяется в жидкости, сходной с ним по своей природе, т. е., например, какой-либо углеводород более растворится в жидких углеродистых соединениях, чем хотя в воде или т. п.:

CO^2 в 100 объемах H^2O при 0° и 760 мм давл. растворяется в количестве 179.7 объемов

CO^2 в 100 объемах спирта при 0° и 760 мм давл. растворяется в количестве 432.9 объемов

CH^4 в 100 объемах H^2O при 0° и 760 мм давл. растворяется в количестве 5.5 объемов

CH^4 в 100 объемах спирта при 0° и 760 мм давл. растворяется в количестве 52.0 объемов

C^2H^4 в 100 объемах H^2O при 0° и 760 мм давл. растворяется в количестве 25.6 объемов

C^2H^4 в 100 объемах спирта при 0° и 760 мм давл. растворяется в количестве 359.5 объемов

Хотя эти наблюдения и очень малочисленны, но все-таки из них можно вывести приведенное выше правило.

К подобному же роду явлений принадлежит зависимость растворимости газа в жидкости от тех веществ, которые находятся в последней уже растворенными. При этом растворимость газа может или увеличиться, или уменьшиться. Чистая вода поглощает вообще больше газа, чем водные растворы солей и других жидкостей. Прибавляя к раствору газа какой-либо соли или H^2SO^4, можно бо́льшую часть его выделить.

В других случаях замечается совершенно противное: растворимость газа увеличивается. Здесь, кажется, надо предполагать образование определенного химического соединения, хотя и очень слабого. Так, например, вода в присутствии сернокислой закиси [железа] поглощает больше NO, чем чистая. В пользу образования здесь химического соединения говорит, например, окрашивание в темный бурый цвет раствора $FeSO^4$, происходящее при пропускании в него NO, тогда как отдельно растворы в воде NO и $FeSO^4$ бесцветны. Хотя газы в этих случаях все-таки легко выделяются, даже только при уменьшении давления, но это не исключает сделанного предположения: соединение газа с растворенным телом, вероятно, очень слабо.

Относительно влияния температуры на растворимость можно сделать заключение, что с повышением температуры растворимость газа уменьшается; зависимость эта для различных газов различна. Для кислорода растворимость от 0 до 23° Ц изменяется очень мало, но притом так, что растворимость, по наблюдениям Кариуса, с повышением температуры увеличивается [10].

Температура по Цельзию	Коэффициент растворимости O^2 в алькооле
1.0°	0.28389
4.5	0.28588
23.1	0.28469

Для других газов изменение в растворимости гораздо заметнее; для CO^2 в воде найдено:

Температура по Цельзию	Коэффициент растворимости
4.4°	1.4698
13.8	1.0654
22.4	0.8642

Растворимость газов в зависимости от температуры выражают обыкновенно графически, нанося на оси абсцисс температуры, а на оси ординат коэффициенты растворимости.

Для зависимости растворимости газа от давления существует известный закон Генри—Дальтона, гласящий, что количество (весовое или объемное) растворенного газа пропорционально давлению. Закон этот, как сказано, прилагается только к совершенным газам: исследован он только в ограниченных пределах (самое большое давление не превосходило 6 атмосфер), и можно думать, что он не вполне точен, как, например, закон Мариотта. Проверкой его занимались Соссюр, Бунзен и другие. Из более новых исследований надо упомянуть исследования Ханыкова и Лугинина над растворимостью CO^2 в воде под разными давлениями. Выбор такого газа, как CO^2, для поверки закона Дальтона не удачен, так как этот газ сгущается в жидкость. Как абсорбциометр Ханыков и Лугинин употребляли калиброванный стеклянный колокол, вышиною в 304 мм и внутреннего диаметра 20 мм, который мог герметически запираться посредством крана. Чистая CO^2 и освобожденная от воздуха вода вводились в колокол над ртутью и определялись объем, температура и давление. Потом колокол помещался в ванну с водой, температура которой удерживалась по возможности постоянной, обыкновенно около 15°; содержимое колокола подвергалось определенному давлению посредством ртутного манометра [11], кран запирался, и при помощи особого снаряда колокол постоянно встряхивался. После этого колокол опять соединяли с манометром, устанавливали первоначальное давление через прилитие ртути и определяли объем и температуру; запирали кран, встряхивали прибор и т. д. до тех пор, пока объем

газа не переставал изменяться. Этот способ позволяет определять для одного и того же количества газа и воды соответствующие различным давлениям количества поглощенного газа. При новом наполнении газом и водой старались, чтобы объемы их по возможности были прежние. Объемы CO^2, как всегда, приводились к 760 мм давления и 0°. Ханыков и Лугинин получили следующие числа (P означает давление, α — коэффициент поглощения):

P	697.7	809.0	1289.4	1469.9	2002.6
α	0.994	1.162	1.865	2.162	2.907
P	2369.6	2554.0	2738.3	3109	
α	3.486	3.775	4.000	4.500	

Если бы закон Дальтона был верен, то отношение $\frac{\alpha}{P}$ было бы величиной постоянной, данные же Ханыкова и Лугинина не дают такой постоянной величины: для первых чисел это отношение равно 0.135, для последних 0.144, и увеличение это идет настолько правильно, что его нельзя приписать несовершенству опытов. С другой стороны, эти отступления нельзя приписать отступлениям от закона Мариотта, так как последние меньше. Из этого следует, что закон Дальтона не абсолютно верен, однако между ограниченными пределами и при давлениях, близких к атмосферному, его можно считать верным.



Уже из этих опытов можно видеть, что определение растворимости газа сводится на определение объемов газа до и после растворения; в последнем определении надо принимать еще во внимание упругость паров воды, кроме давления и температуры, определение которых необходимо в обоих случаях. Для подобных исследований употребляется снаряд, называемый абсорбциометром. Описание его предполагается известным, а потому ограничимся только некоторыми замечаниями, касающимися до обращения с ним.

Важным условием для качества абсорбциометра является калибрование его внутренней трубки. Для калибрования берут

равные по весу количества ртути, вливают в трубку и отмечают объемы, отвечающие этим весам; можно вливать и определенные равные объемы ртути, для получения их употребляют различной величины чашечки с притертыми краями; в них наливается ртуть, и излишек ее снимается пришлифованной к краям чашечки крышкой, но этот способ хуже первого. Влияние менисков уничтожается или вычислением, или уничтожением их самих, что достигается прилитием раствора сулемы; последний способ не употребляется при точных калиброваниях.

Опыт приводит к тому заключению, что самых лучших результатов мы достигаем тогда, когда будем калибровать трубку в том ее положении, в каком будут производиться самые опыты. Для этого наполняют трубку, поворачивают открытым концом книзу (снабдив его краном, конечно) и определяют объем взвешиванием вылитой ртути. При наполнении, в этом случае, надо избегать присутствия пузырьков воздуха между стенками трубки и ртутью. Этого достигают, опуская волосную трубочку, идущую от сосуда со ртутью, до самого дна трубки абсорбциометра и выкачивая из последней воздух.

Ширина внутренней трубки имеет огромное влияние на точность результатов: слишком широкая вредно повлияет на определения объемов вследствие малого изменения в высоте жидкости; слишком же узкая — вследствие капиллярности. При завинчивании гайкою наполненной уже ртутью, водой и газом трубки, что производится под поверхностью ртути в ванне, гайку смачивают сулемой, чтобы в трубку не попали пузырьки воздуха, так как ртуть после такого смачивания лучше прилипает к гайке.

Для определения растворимости газа при употреблении абсорбциометра, кроме температуры и высоты барометра, нужны еще четыре следующие наблюдения: 1) высоты ртути во внешнем цилиндре, 2) высоты ртути во внутренней трубке, 3) положения верхней поверхности воды во внутренней трубке, 4) и того же самого для внешнего цилиндра.

Полученные числа преобразуются известным образом, т. е. высоты ртути и воды при температуре опыта приводятся к высотам

при 0°, исправляется отсчитанный объем газа и т.п., и полученные числа вставляются в формулу

$$\alpha = \frac{1}{h}\left[\frac{VP}{760} - \frac{V_1P_1}{760}\right],$$

где α — искомый коэффициент растворимости; V — объем газа до опыта, приведенный к 0° и находящийся под давлением P; V_1 — объем газа после опыта при 0° и давлении P_1; h — объем растворителя. Выводится эта формула так: объем поглощенного газа равен взятому объему, без объема, оставшегося после поглощения, т. е. $\frac{PV}{760} - \frac{P_1V_1}{760}$; этот объем поглощается всем количеством h жидкости; для определения же коэффициента растворимости, т. е. объема, поглощаемого одним объемом жидкости, надо предыдущее выражение умножить на $\frac{1}{h}$; если известно α, то $V - V_1 =$ объему поглощенного газа $= \frac{\alpha h P_1}{760}$, где буквы имеют прежнее значение [12].

Несмотря на общее употребление этого прибора, в нем имеются некоторые недостатки:

1) вводится, как мы видели, раствор сулемы, который, очень возможно, участвует в абсорбции; последнего обстоятельства обыкновенно во внимание не принимают;

2) неравенство температуры в разных слоях воды и ртути; это неудобство может быть устранено употреблением мешалки;

3) влияние ширины внутренней трубки, о котором уже упоминалось;

4) невозможно установить совершенно вертикально внутреннюю трубку, что мешает верному определению давления;

5) газ обыкновенно меряется во влажном состоянии.

Для газов малорастворимых можно употреблять этот же прибор, придав только внутренней трубке такой вид, что способствует лучшему измерению объемов.

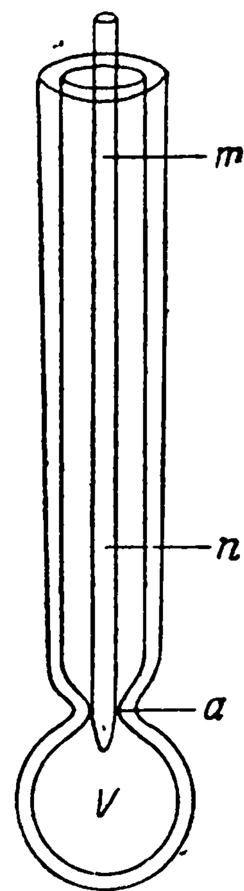
Для газов, обладающих большою растворимостью, употребляют химический способ, которым, например, воспользовался Кариус для определения растворимости аммиака. Сущность этого способа

состоит в том, что пропускают предварительно промытый аммиак в воду до тех пор, когда последняя не насытится им, при этом замечают давление и температуру, при которых производится опыт; количество аммиака определяют титрованием серной кислотой. Этот способ требует многих условий. Если пропускать аммиак в воду в открытом сосуде, то он будет растворяться под малым парциальным давлением, которое может изменяться для различных опытов, и потому полученные числа не будут точны.

Надо, следовательно, чтобы вода была окружена только атмосферой аммиака, тогда сообразно с давлением будет изменяться и количество растворяющегося газа; но для выполнения этого условия необходимо вести насыщение в запертом пространстве. Для запирания употребляется какая-нибудь жидкость. Газ пропускают через Вульфову стклянку и, когда можно предполагать воздух вытесненным из всего прибора, вводят сосуд с определенным количеством поглощаемой жидкости; последний ставится в ванну с водой, температура которой определяется. Давление, под которым происходит растворение в этих условиях, будет величиной сложной, оно равно сумме давлений: атмосферного и столба жидкости в средней трубке Вульфовой стклянки; высота этого столба переводится на высоту ртутного столба, производящего то же давление; следовательно, надо знать плотность запирающей жидкости. Температура, при которой происходит поглощение, определяется, как сказано, температурой ванны, где находится сосуд с поглощающей жидкостью. Этому последнему дают форму, изображенную на чертеже; когда насыщение кончено, шарик определенного объема запирают в *a* пришлифованной палочкой mn; оставшийся наверху раствор сливают и вместо него наливают чистой воды, которая, по вынутии палочки, разбавляет раствор NH^3 и дает этим возможность держать его на открытом воздухе, при титровании, без потери аммиака. Этот способ не дает уверенности в точности полученных чисел.

Рассмотревши методы, употребляемые для определения растворимости газов, надо бы было перейти к описанию свойств га-

зовых растворов. Но газовые растворы хорошо изучены относительно их свойств только для газов, хорошо растворяющихся, и притом они настолько сходны с растворами твердых и жидких тел, что описания их можно отнести к описанию последних. Свойства же растворов газов постоянных, мало растворяющихся, почти совсем неизвестны.



На растворении смесей газов останавливаться теперь не будем, так как явления, наблюдаемые при этом, яснее поймутся после знакомства с теориею газов. Сущность же закона парциального давления, управляющего этими явлениями, состоит в том, что какой-либо газ, в смеси с другими, растворяется только под давлением, ему одному свойственным, а не под давлением всей смеси; кислород воздуха растворяется только под давлением, равным $^1/_5$ атмосферного.

Этот закон позволяет пользоваться растворением при определенном объеме жидкости, как средством определения количественного отношения газов в смеси, если последние известны и их коэффициенты определены, а при действии разных объемов жидкости на одинаковые объемы смеси газов можно определить их коэффициенты поглощения, их натуру и относительное количество. Все эти простые вычисления, дающие средства решать такие вопросы, основаны на законе парциального давления.

Современные воззрения на растворение газов легко понимаются при знакомстве с взглядами на природу газов, поэтому и познакомимся сначала с этими последними.

Теперь принимают, что газы состоят из упругих сферических частиц, или атомов, которые двигаются по всем направлениям с различной скоростью для различных газов. Будучи заперты в оболочку, атомы при своем движении ударяют в нее; явления, производимые этими ударами, будут двоякого рода: от числа ударов, получаемых единицей поверхности в единицу времени, зависит давление, производимое газом на оболочку; от скорости движения газов, от их живой силы зависит температура газа;

с увеличением этой скорости, что имеет место при нагревании газа, повышается температура последнего, и наоборот. Относительно же давления найдено, что оно пропорционально числу ударов, получаемых оболочкой, если число ударов увеличится, все равно от увеличения ли числа атомов или от увеличения скорости их движения, в *n* раз, то и давление увеличится в *n* раз. Этой гипотезой объясняются все явления при растворении газов и самая сущность растворения. Если газ соприкасается с жидкостью, то частицы его будут ударяться об эту жидкость и, вследствие этого, проникать в нее, располагаться между составляющими ее частицами. Но предполагают, что в жидкостях существует движение частиц, а потому частицы газа, попавшие в нее, примут в нем участие и, вследствие этого, могут опять приблизиться к поверхности жидкости и даже выйти из нее в пространство, уступив место другим частицам газа. Количество газа в жидкости будет увеличиваться до тех пор, пока числа входящих и выходящих частиц не будут равны.

Тогда, если только не изменятся некоторые условия, например давление, количество растворяющегося газа не будет увеличиваться, и мы получим случай насыщения.

Если на единицу поверхности приходится *n* ударов частиц какого-либо газа, то известное количество последних войдет в жидкость, растворится определенное количество газа; если мы каким-нибудь образом увеличим число ударов в 2 раза, то в жидкость войдет вдвое больше частиц газа, растворится тоже вдвое больше. Увеличить число ударов можно или уменьшая вдвое объем газа, или увеличивая вдвое число частиц, находящихся в нем; тот и другой способ сводится на увеличение давления на газ. Мы имеем закон Генри—Дальтона. Как известно, этот закон приложим только к малорастворимым газам; при растворении других газов действуют, вероятно, другие силы.

Насыщение, как мы видели, есть равновесие между входящими и выходящими частицами, — если уменьшится число первых, то увеличится число вторых, пока опять не наступит равновесие. Если мы насытим жидкость газом *A* и внесем ее в атмо-

сферу газа *B*, то частицы газа *A* будут выходить до тех пор, пока не накопится в окружающем пространстве количество частиц *A*, необходимое для равновесия, т. е. пока не получится известное давление. Хотя частицы *B* тоже ударяют в жидкость, но количество газа *A* в жидкости не будет от этого зависеть. Так как числом ударяющихся частиц обусловливается давление, то предыдущее рассуждение и служит объяснением закона парциального давления. Как видно, это тот же закон Дальтона, только несколько видоизмененный.

Подобными же рассуждениями объясняются легко и многие другие явления, например испарение газа в безграничное пространство, так что мы не будем останавливаться на их объяснении и перейдем к растворам твердых и жидких тел.

РАСТВОРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Тела, дающие неопределенные соединения, соединяются или во всевозможных отношениях, или же только в известных пределах. Растворы твердых тел в жидкостях дают соединения последней категории: для них существует предел растворимости, т. е. нельзя растворить больше известного количества соли в данном объеме воды при данной температуре. Изучение пределов растворимости различных солей при данных условиях составляет одну из сторон в изучении растворов вообще.

Определение растворимости твердого тела в жидкости состоит в определении количества соли, могущего растворяться в известном количестве воды при определенной температуре, или, другими словами, заключающегося в насыщенном растворе. Для получения последнего можно употребить два способа. Один из них, состоящий в простом обливании соли жидкостью, неудобен тем, что для некоторых солей растворение происходит очень медленно; при другом способе избыток соли с водою нагревают на несколько градусов выше той температуры, для которой хотят сделать определение, и затем охлаждают до этой температуры. Когда получен насыщенный раствор, берут известное количество его и определяют количество находящейся в нем соли. Для этого определения можно опять-таки пользоваться двумя способами: или простым выпариванием раствора и взвешиванием полученного остатка (для этого способа необходимы некоторые условия, например неизменяемость самой соли при нагревании), или химическим определением, и притом или количества всей раство-

ренной соли, или какой-либо из ее составных частей (например, при растворе NaCl можно определить только Cl посредством $AgNO^3$). Растворимость выражается или в процентах, или отношением эквивалентов жидкости и растворенного тела на 100 частей жидкости.

Степень растворимости твердого тела зависит от природы его и жидкости, от температуры и давления.

Для первой зависимости не имеется, по-видимому, никакой законности; по крайней мере, до настоящего времени она не открыта, хотя эта часть вопроса и богата наблюдениями.

К изменениям температуры соли, относительно их растворимости, относятся различно. Вообще можно сказать, что растворимость их увеличивается с повышением температуры, хотя и есть соли, представляющие обратное явление. К числу таких солей принадлежат, например, сернокислые соли лантана, дидима и церия, известь, Na^2SO^4 (выше 33°); растворимость их при низких температурах более или менее значительна, чем при высоких. Для тех солей, растворимость которых увеличивается вместе с температурой, это увеличение очень различно. Для поваренной соли, например, увеличение растворимости так незначительно (при обыкновенной температуре 36 частей на 100 частей H^2O, а около 100° — 39 частей NaCl), что прежде ее считали одинаково растворимой при всех температурах. Для других солей растворимость меняется значительно с температурой, и притом для одних (KCl) увеличение идет пропорционально повышению температуры, для других быстрее.

Такие изменения в растворимости стараются теперь объяснить присутствием в растворе различных соединений данной соли. Некоторые факты указывают на то, что соли находятся в растворе или в безводном состоянии, или в виде гидратов, притом одна и та же соль может менять свое состояние. Так, серноцериевая соль (закиси) при разных температурах содержит 1, 2, 3, 7, 8 паев кристаллизационной воды; глауберова соль при 33° тоже меняет свое состояние. Эти изменения приписывают влиянию температуры и обусловливают ими различие в растворимости.

Подобными же рассуждениями стараются объяснить явление насыщенных растворов, к которым мы теперь и переходим.

Возьмем соль, растворимость которой с температурой увеличивается, и растворим ее при несколько возвышенной температуре до насыщения. Если затем охладить ее, и при этом каким-либо способом (запаиванием колбы или покрывши раствор слоем масла и т. п.) уничтожим сообщение этого раствора с атмосферным воздухом, то кристаллизация соли не последует, несмотря на уменьшение растворимости от охлаждения; в таком растворе, значит, содержание соли будет больше отвечающего этой более низкой температуре. Это-то явление и называется пересыщенностью раствора.

Все почти соли дают пересыщенные растворы, но достаточно познакомиться с явлениями, наблюдаемыми на растворах какой-либо одной соли, чтобы составить себе общее понятие о пересыщенности. Мы именно рассмотрим растворы глауберовой соли, как наилучше изученные.

Если охлаждать горячий насыщенный раствор глауберовой соли в запаянном сосуде, то кристаллы соли выделяются только при более низкой температуре (при 15° выделения еще нет); при нагревании выделившиеся кристаллы снова растворяются. Эти кристаллы представляют соединение $Na^2SO^47H^2O$ (при охлаждении на воздухе выделяется соль с 10 паями H^2O). От прикосновения твердого тела они делаются непрозрачными, причем отделяется большое количество тепла. Если открыть колбу, в которой находится пересыщенный раствор, то при быстром токе воздуха вся масса сейчас же застывает; при медленном же токе воздуха (при прохождении его через узкую трубочку) кристаллизация начинается только спустя некоторое время. Соль с 10 H^2O выделяется из пересыщенного раствора от прикосновения к нему твердым телом, например стеклянной или металлической палочкой, если только она предварительно не была нагрета. Вода, прилитая к раствору, не производит кристаллизации; холодный спирт выделяет соль с $7H^2O$; кристалл 10-пайной соли производит кристаллизацию 10-водной соли.

Некоторые ученые старались дать объяснение такому отношению различных тел к пересыщенным растворам. Томлинсон все тела делит на 2 класса: ядровые и неядровые, которые различаются тем, что первые способны возбуждать кристаллизацию своим присутствием, чего вторые не производят. Кристалл 10-пайной соли будет, следовательно, принадлежать к ядровым телам, так же как и пыль, носящаяся в воздухе и производящая кристаллизацию. Но подобные гипотезы и объяснения (если только можно назвать объяснением простое констатирование факта) очень шатки и ни к чему не ведут. Как мы видели, кристалл глауберовой соли выделяет кристаллы из пересыщенного раствора; действие же воздуха можно объяснить присутствием в нем соли. Присутствие Na в воздухе несомненно. Это доказывается спектральным анализом, анализом раствора, полученного после выщелачивания ткани, чрез которую пропускался воздух, и даже вкусом воздуха (многие замечают, что воздух, особенно в приморских местностях, обладает солоноватым вкусом). Если, с другой стороны, вспомним, что в воздухе находится H^2SO^4, то присутствие в нем глауберовой соли делается совершенно ясным, и объясняется его влияние на кристаллизацию. При проходе воздуха чрез узкую трубку кристаллы глауберовой соли легко могут пристать к ее стенкам, и потому в первое время не произойдет кристаллизации, что действительно и наблюдается. Причина же действия глауберовой соли на пересыщенный раствор чисто механическая.

Другой способ получения пересыщенного раствора состоит в плавлении глауберовой соли. При этом получаются кристаллы безводной соли и над ними пересыщенный раствор, который обладает значительной прочностью. Он не застывает ни от встряхивания, ни от прикосновения с кристаллом 10-пайной соли, но иногда кристаллизация происходит сама собою. Здесь, значит, находится соль как бы с другим молекулярным строением, чем в растворе, полученном по первому способу. Возможность такого различия в молекулярном строении одного и того же тела ясно видна на $CaSO^4$: природный безводный $CaSO^4$ (ангидрит) и про-

каленный гипс ($CaSO^4 + H^2O$), потерявший воду, имеют один и тот же состав, но различаются по некоторым своим свойствам, например по отношению к воде: прокаленный гипс жадно с нею соединяется, ангидрит вовсе не соединяется. В последнее время Мариньяк получил пересыщенный раствор гипса; количество его в этом растворе может в 5 раз превосходить количество его в обыкновенном растворе.

Таким образом, мы рассмотрели два вопроса о пересыщенных растворах, их получение и способы перехода в обыкновенные. Теперь перейдем к вопросу самому интересному, к тому, какая соль находится в пересыщенном растворе? Та ли же, какая и в обыкновенном, или другая? Несмотря на многочисленные исследования над пересыщенными растворами, этот вопрос еще нельзя считать решенным с достаточною ясностью. Наиболее новые исследования принадлежат Лёвелю и Щербачеву. Лёвель поступал таким образом: брал пересыщенный раствор и наливал на него нагретый спирт. Сначала кристаллизация не происходила; она начиналась спустя некоторое время и обусловливалась тем, что спирт соединялся с водою, служившей растворителем. Анализируя выделившуюся соль, Лёвель нашел, что это есть соединение Na^2SO^4 с $7H^2O$. Этот-то именно гидрат и находится, по Лёвелю, в пересыщенном растворе. Вообще Na^2SO^4 может находиться в растворе в трех видоизменениях: или как безводное, или как гидрат с 10 паями воды, или как гидрат с 7 паями воды, и для каждого из этих соединений есть своя температура наибольшей растворимости: для безводной при —18° Ц, для гидрата с $7H^2O$ при 26—27° Ц и с $10H^2O$ при 34° Ц; последние два гидрата выше этих температур переходят в безводную соль, труднее растворимую.

Для составления более верного понятия о природе растворов, о том, в каком виде содержится в них данная соль, прибегают обыкновенно к помощи физических приемов. При этом основываются на том соображении, что если раствор есть химическое соединение, то должны, следовательно, измениться и физические свойства тел, в нем находящихся. Самые простые исследования

этого рода относятся к наблюдениям над переходом растворов в твердое или парообразное состояние. Рассмотрим сначала переход растворов в твердое состояние.

При охлаждении какого-либо раствора мы замечаем 4 фазы перехода в твердое состояние: 1) в начале охлаждения ничего не выделяется, понижается только температура раствора; 2) далее происходит выделение одного чистого льда; 3) выделение, кристаллизация соли и 4) застывание всей массы раствора, т. е. одновременное выделение кристаллов и льда и соли. Наибольшее число наблюдений относится ко второй фазе замерзания. Для всех растворов, будет ли это раствор твердого, жидкого или газообразного тела, эти наблюдения приводят к одному выводу, что температура выделения льда из растворов всегда ниже температуры выделения его из чистой воды. Этот вывод приводит, в свою очередь, к двум следующим заключениям: явление изменения точки замерзания указывает на перемену в коренных свойствах воды, причина которой должна лежать в химических явлениях; следовательно, растворение есть род химической реакции; далее, тот факт, что точка замерзания всегда понижается, указывает на то, что изменения в физических свойствах воды происходят всегда в одном направлении, а следовательно, и химические реакции, производящие их, должны быть одного и того же рода.

Укажем теперь на те числовые данные, которые позволяют сделать такой вывод о растворах. Эти данные заключаются в очень точных и обширных исследованиях Рюдорфа (Pogg. Ann., *114*, *116*) и де Коппэ (Ann. ch. phys., № 4, 23) и более старых, хотя и не менее точных исследованиях (в 1788 г.) Благдена.

Для растворов, как и для чистой воды, известен тот факт, что их можно охлаждать ниже точки замерзания, не получая при этом выделения льда; брошенный в такой раствор кусочек льда производит выделение чистого льда, причем температура повышается до известной степени и остается на ней постоянно, во все время замерзания. При помешивании раствора такого переохлаждения, конечно, не замечается; образование льда идет и здесь при постоянной температуре. Эту-то постоянную темпе-

ратуру Рюдорф и рассматривает как точку замерзания соляных растворов. Так как выделение большого количества чистого льда влияет на относительное содержание соли в оставшемся жидком растворе, а от последнего, как увидим дальше, зависит точка замерзания, то для более точного ее определения необходимо избегать выделения большого количества льда. Рюдорф достигал этого следующим образом. Охлаждал раствор до возможно низкой температуры и бросал туда кусочек льда; происходило выделение льда и замерзание, причем температура повышалась до точки замерзания и оставалась некоторое время постоянною; эта температура замечалась. При действительном опыте раствор охлаждался на 0.3—0.5° ниже этой замеченной температуры, при встряхивании его образовывалось только небольшое количество льда.

Для определения концентрации количество соли обыкновенно высчитывалось на 100 частей воды. Рюдорф делал наблюдения только над немногими солями, именно над теми, которые растворяются при низкой температуре в довольно значительном количестве и небольшое изменение количества которых производит заметные изменения в точке замерзания. Приведем некоторые из его данных. В этих таблицах *M* означает весовое количество соли, безводной, в 100 г воды; *t* — точку замерзания.

M		NaCl	KCl	NH^4Cl	KNO^3
1	*t*	—0.6° Ц	—0.45° Ц	—0.65° Ц	—0.25° Ц
2		—1.2	—0.9	—1.35	—0.55
4		—2.4	—1.8	—2.6	—1.1
6		—3.6	—2.65	—3.9	—1.6
8		—4.8	—3.55	—5.2	—2.15
10		—6.0	—4.4	—6.5	—2.65

Из этих данных мы видим, что понижение прямо пропорционально содержанию соли в растворе, другими словами, понижение точки замерзания, отвечающее 1 г взятой соли, всегда одно и то же (для различных солей оно может быть различно), или отношение $\frac{T}{M}$ для данной соли есть величина постоянная;

для NaCl она $= 0.600$, для KCl $= 0.446$, для $NH^4Cl = 0.653$, для KNO^3 $\frac{T}{M} = 0.267$ и т. д. Дальше мы увидим, что это верно только до известной степени концентрации (для NaCl, например). На основании этих наблюдений Рюдорф дает эмпирическую формулу для определения понижения температуры замерзания; если T — искомое понижение, а M — количество соли, то $T = -\beta M$, где β означает найденное из опытов постоянное, изменяющееся для каждой соли.

Исследуя другие соли, Рюдорф заметил, что отношение $\frac{T}{M}$ для них не является величиной постоянной; к таким солям относится, например, $CaCl^2$, если он был взят безводный; так, для него при $M = 1$ $\frac{T}{M} = 0.400$, при $M = 8$ $\frac{T}{M} = 0.487$, при $M = 18$ $\frac{T}{M} = 0.555$. Но если предположить, что в растворе находится не безводный $CaCl^2$, а соединенный с 6Aq, и высчитать количество растворенного тела на это водное соединение, то отношение $\frac{T}{M}$ сделается постоянным. На получении-то в этом случае постоянной величины для $\frac{T}{M}$ Рюдорф и основывает свое заключение, что в растворе действительно и находится именно это соединение $CaCl^2 + 6H^2O$. То же и для $BaCl^2$: Рюдорф находит, что в растворе содержится $BaCl^2 + 2Aq$ [13]. Как мы уже упомянули, для NaCl наступает, при известной концентрации, именно при $M = 14$, подобный же случай: при высших концентрациях $\frac{T}{M}$ перестает быть величиной постоянной. Рюдорф и полагает, что при температуре —9° Ц (отвечающей $M = 14$) происходит в растворенном NaCl некоторое видоизменение, именно соединение его с 2Aq.

Из наблюдений Ловица, Митчерлиха и других видно, что NaCl, кристаллизующийся при низких температурах, выделяется именно в соединении с 2Aq. Принимая это за доказанное и вычисляя количество соли, растворенной на NaCl + 2Aq, мы полу-

чаем постоянное отношение $\frac{T}{M}$, но уже другое, как для безводной соли:

Количество безводной NaCl	$\frac{T}{M}$	M для $NaCl + 2\,Aq$	$\frac{T}{M}$
12	0.600		
14	0.600		
15	0.613	27.04 г	0.340
16	0.619	29.09	0.341
17	0.623	31.07	0.341

Это наблюдение побудило Рюдорфа произвести подобные же исследования и над другими растворами, из которых растворенное вещество выкристаллизовывается при низкой температуре в виде гидрата, а именно над растворами едкого кали и серной кислоты. Но полученные при этом числа не позволяли вывести никакого простого отношения. Из этого Рюдорф заключает, что образующийся в этих растворах гидрат, по мере понижения температуры, делается постепенно более и более водным, или что для этих солей такое изменение строения, какое мы имеем для NaCl при —9.0° Ц, повторяется несколько раз. Первое заключение кажется вероятнее, тем более, что и некоторые другие явления подтверждают его. Так, переход хромовых солей из зеленого в фиолетовое видоизменение, обусловливаемое изменением гидратации, совершается постепенно. Де Коппэ дает этому явлению следующее объяснение. Он говорит, что в растворе находятся смеси непостоянного состава. Насчет происхождения этих смесей можно сделать два предположения: или что сама соль отчасти разлагается водою, как, например, соли Bi, или один из гидратов этой соли находится в растворе отчасти разложенным.[1]

Разложение гидрата происходит от двух причин: от температуры и от количества воды, и подобно диссоциации. Для подтверждения своего взгляда он проводит параллель между выветриванием соли в запертом и содержащем пары воды пространстве

[1] Де Коппэ принимает второе предположение.

(диссоциацией) и указанным разложением гидрата. Пусть M будет вес безводной соли, в твердом виде способной соединяться с известным количеством кристаллизационной воды и помещенной в запертое пространство, заключающее весовое количество v паров воды; s — напряженность стремления к разложению данного гидрата (так называемая упругость диссоциации); S — упругость паров воды; t — температура в начале опыта. Величина S не зависит от количества гидрата соли. Но S зависит от v и прямо ему пропорционально. Если $s < S$ при температуре t, то безводная соль поглотит все свойственное ей количество воды, если же количество v недостаточно для этого, то соль будет поглощать воду, пока s не сделается равным S; пускай это количество воды будет a.

s и S увеличиваются с температурой и, по исследованию Дебрея (Debray), таким образом, что $\frac{s}{S}$ также возрастает с повышением температуры. Если мы в нашем опыте повысим температуру, мы будем иметь $\frac{s}{S}$, и, следовательно, соль отдаст часть поглощенной ею воды. Продолжая повышать температуру, мы достигнем до t'' $(t'' > t)$, при которой соль выделит всю свою гидратную воду. Если же, наоборот, будем понижать температуру, соль будет более и более гидратироваться, и мы, наконец, дойдем до температуры t', при которой и ниже которой соль сохранит всю свою кристаллизационную воду. Таков должен быть ход диссоциации, если $\frac{s}{S}$ увеличивается с увеличением температуры; но, оставляя в стороне эту гипотезу, легко видеть, что если при какой-либо температуре возможно неполное разложение количества $M + a$ гидратной соли, в присутствии количества $v - a$ паров воды, то разложится тем большее количество соли, чем больше отношение $\frac{M}{v}$, т. е. чем меньше v. Это рассуждение де Коппэ вполне прилагает и к диссоциации гидрата соли в растворе, приравнивая только действие паров воды к действию самой воды.

Таким образом, по этому рассуждению выходит, что в растворах, менее концентрированных, будет больше неразложенного гидрата, чем в концентрированных растворах той же соли, конечно. Пример этому можно видеть на концентрированном растворе $CuCl^2$, содержащем соединение $CuCl^2 4H^2O$, который, при простом прибавлении воды, меняет постепенно свой зеленый цвет на синий, [переходя] в раствор, содержащий уже $CuCl^2 12H^2O$.

Из своих наблюдений Рюдорф приходит к убеждению, что такие исследования могут служить средством для определения состояния какой-либо соли в растворе.

Особенно интересно его наблюдение над Na^2SO^4; он нашел, что глауберова соль существует в растворе в безводном состоянии, так что это наблюдение изменяет вопрос о пересыщенном растворе этой соли (7- или 10-пайный гидрат Na^2SO^4 находится в растворе) в следующий: водная или безводная соль находится в пересыщенном растворе? Или надо предположить, что почти невозможно, что все наблюдения Рюдорфа неверны.

Он произвел подобные исследования и над другими растворами и нашел, что в растворе содержится: $HCl + 6H^2O$, $HJ + 4H^2O$, $SO^3 + 5H^2O$, или собственно $H^2SO^4 + 4H^2O$, $Na^2O + 2H^2O$, $NaJ + 4H^2O$, $NaBr + 4H^2O$ и т. д.

Таким образом, мы видим, что подобные исследования дают нам средство узнать ближе состояние соли в растворе. Наблюдения над другими физическими свойствами подтверждают выводы из предшествовавших опытов. Дюпре, наблюдая понижение (от $+4°$) температуры наибольшей плотности растворов, нашел, что оно пропорционально количеству растворенной соли. Но де Коппэ из данных Дюпре выводит, что отношение $\frac{D}{M}$ (D — понижение температуры maximum'а плотности) не есть всегда величина постоянная, и заключает отсюда, что и эти наблюдения могут дать средство судить о состоянии соли в растворе.

В начале описания этих исследований было упомянуто о той фазе замерзаний, когда в твердом виде выделяется вода и соль при понижении температуры, теперь же рассмотрим подробнее

этот случай. Относительно этого имеются исследования Рюдорфа и Менделеева. Известно, что при некоторой определенной концентрации растворы застывают вполне, представляя однородное тело. Здесь мы как бы имеем определенное химическое соединение, способное менять свое химическое состояние, переходить из жидкого в твердое, не изменяясь химически. Последнее доказывается тем, что если мы расплавим часть такого застывшего раствора, то его состав оказывается тождественным с составом застывшей части и взятого для опыта раствора [14].

Исследования Менделеева относятся собственно к растворам NaCl, относительно которого он нашел, что в застывшей массе находится определенное химическое соединение: $NaCl + 10H^2O$; надо заметить, что это количество кристаллизационной воды характерно вообще для солей натрия. Это явление полного застывания раствора аналогично явлению плавления соли, хотя в некоторых случаях есть и различие. Именно, плавя глауберову соль, никогда не удается перевести ее в жидкое состояние без изменения ее состава: она распадается на безводную соль и гидрат, который способен давать пересыщенные растворы. Но, с другой стороны, Na^2CO^3 плавится, не разлагаясь; так как эта соль есть определенное соединение, то, по аналогии, это служит доказательством определенного химического соединения соли с водою в застывшем растворе.

Есть некоторое основание думать, что при распадении глауберовой соли гидрат, образующий пересыщенный раствор, содержит больше 10 паев кристаллизационной воды; в твердом виде такого соединения не получено. Отсюда можно вывести, что образование растворов не основывается на образовании тех только гидратов, какие известны в твердом виде.

Близко к опытам над замерзанием растворов стоят наблюдения Рюдорфа над охлаждением, получаемым при смешении какой-либо соли со снегом. Рюдорф это охлаждение приписывает молекулярным изменениям, сопровождающим переход составных частей смеси из твердого состояния в жидкое, причем образуется раствор,

Поэтому Рюдорф a priori решает, что самая выгодная смесь соли с снегом будет тогда, когда последние взяты в такой пропорции, в какой они образуют насыщенный раствор (потому что понижение температуры пропорционально количеству растворенной соли, а количество соли в насыщенном растворе есть самое большое относительно воды) при какой-либо низкой температуре.

При этих исследованиях Рюдорф советует брать соль, возможно мелко растолченную, и смешивать возможно тщательно с сухим, мелким снегом, как это он делал в своих опытах. Соль бралась приблизительно одной температуры со снегом. Смешивание производилось в фарфоровой чашке, охлажденной прежде ниже 0°. При этих исследованиях Рюдорф получил следующие числа:

Название солей	Их количество по весу на 100 частей снега	Температура смеси по Цельзию
K^2SO^4	10	— 1.9°
Na^2CO^3	20	— 2.0
KNO^3	13	— 2.85
KCl	30	—10.9
NH^4Cl	25	—15.4
NH^4NO^3	45	—16.75
$NaNO^3$	50	—17.75
NaCl	33	—21.3

Числа последнего столбца как раз совпадают с температурой замерзания насыщенных растворов соответствующих солей, как это показали особые опыты. Излишек соли или снега повышает температуру смеси; больше вредит излишек снега, особенно если он был взят сырой, так как вода отличается большою теплоемкостью [15] и, следовательно, выделяет при замерзании большое количество тепла.

Рюдорф дает даже формулу, выведенную на основании теоретических соображений, для определения точки замерзания насыщенного раствора или, что то же, температуру, получаемую при

смешении; формула эта $T = t - t'$ и $t' = \frac{t - bP}{1 - ab}$, где P — количество соли, растворяемое в 100 г H^2O при $t°$; a — коэффициент растворимости; b — понижение точки замерзания, отвечающее растворению 1 г соли; t' — число градусов между $t°$ и T, а T — температура замерзания. Полученные по этой формуле числа довольно близки к наблюденным:

Для $NaNO^3$	$T_{набл.} =$	$-17.75°$,	$T_{выч.} =$	$-17.6°$ Ц
» NaCl	»	$-21.3°$	»	$-21.6°$ Ц

Исследования об упругости пара соляных растворов аналогичны предыдущим и могут служить для решения того же вопроса. Еще Дальтоном было замечено, что присутствие соли уменьшает упругость паров воды, и затем все исследования были направлены к решению вопроса, как влияет количество соли в растворе на это уменьшение упругости пара. Упругость пара уменьшается, значит точка кипения повышается; но если раствор кипит выше 100°, то и пар должен иметь ту же температуру, высшую чем 100°. Но тут-то было замечено явление, разрешение которого поставило многих исследователей в затруднение, именно: раствор, положим, кипит при 120°, а пар показывает температуру 100°. Но дело в том, что термометр, внесенный в пары жидкости, кипящей выше 100°, показывает температуру 100° только при некоторых условиях. Если мы внесем термометр холодный, то он, действительно, показывает в парах только 100°; но следует его предварительно нагреть выше точки кипения данного раствора, то в парах последнего термометр, охлаждаясь, остановится на этой температуре кипения и будет показывать ее до тех пор, пока по какой-либо случайности не охладится ниже этой температуры; в последнем случае он понижается до 100°. Значит, этот пар есть перегретый; собственно же температура его равна температуре жидкости. Пар чистой воды обладает при температуре выше 100°, например при 120°, упругостью, равною нескольким атмосферам; пары же соляного раствора при этой температуре показывают

упругость, равную только одной атмосфере (раствор кипит), ergo упругость пара раствора менее упругости пара чистой воды.

Отысканием зависимости уменьшения упругости пара раствора от содержания в нем соли занимался Вюльнер; первые его наблюдения относятся к 1858 г. и произведены над растворами NaCl, Na^2SO^4, $NaNO^3$, KCl, KNO^3, сахара. Следующая таблица относится к раствору NaCl:

Температура по Цельзию	Упругость пара чистой H^2O	Уменьшение [в мм] упругости пара растворов NaCl, содержащих на 100 частей воды					
		5	10	15	20	25	30 ч. NaCl
19.9°	17 мм	1.0	1.5	—	—	—	4.0
29.9	31 »	1.1	2.0	3.4	—	—	6.4
30.8	33 »	—	2.8	4.2	5.3	6.9	—
40.9	57 »	—	—	—	—	—	—
57.9	135 »	—	—	—	—	—	—
68.6	219 »	—	—	—	—	—	—
85.7	445 »	—	—	—	—	—	—
91.2	550 »	—	—	—	—	—	—
100.7	779 »	—	49.3	—	94.4	—	—

Эта таблица показывает уменьшение упругости, так что, например, давление пара раствора, заключающего на 100 частей H^2O 10 частей NaCl при 30.8°, равно 33—2.8 мм = 30.2 мм.

Из своих исследований Вюльнер выводит, что уменьшение упругости пара раствора при той же температуре пропорционально содержанию соли. Для некоторых из солей, им исследованных, он находит эту пропорциональность для безводной соли, хотя некоторые из этих солей содержат в твердом виде кристаллизационную воду; он заключает, что они принимают воду в самый момент выделения. Это относится и к глауберовой соли; в растворе находится безводный Na^2SO^4.

Для последней соли он нашел еще, что в уменьшении упругости пара при температурах, близких к 33°, не замечается ника-

кой внезапной перемены, как это следовало бы ожидать, если бы немного выше и ниже этой температуры наибольшей растворимости (33°) происходила какая-нибудь перемена в составе соли (все равно водной или безводной), как это часто принимают.

Как и Рюдорф, Вюльнер замечает, что уменьшение упругости пара не всегда пропорционально содержанию безводной соли, и принимает, что в растворе тогда находится гидрат. Так, для KHO он находит соединение с $2H^2O$, так как уменьшение упругости пара пропорционально содержанию именно этого соединения, как это видно из таблички:

% KHO	Уменьшение упругости пара	% KHO + $2H^2O$
10	12.1 мм	17
20	24.8 »	37.6
30	44.5 »	69.9
40	62.4 »	88.1

Опыты производились при 254.6 мм давления и 72° Ц. Если бы уменьшение было пропорционально количеству безводной соли, то для 30 и 40% должны бы были получиться соответствующие уменьшения на 36 и 48 мм, в действительности же получаются другие величины уменьшения, пропорциональные именно гидрату $KHO2H^2O$ [16].

Анализируя соотношение между уменьшением упругости пара и температурами, Вюльнер не находит здесь той простой пропорциональности, какая существует между количеством соли и этим уменьшением, но зато при сравнении с соответствующими упругостями паров чистой воды пропорциональность эта опять заметна, хотя в некоторых случаях она и не так проста. Разделяя уменьшения упругости пара, производимые растворением 1 г соли в 100 г воды при разных температурах, на соответствующие упругости чистой воды, получаются для NaCl и Na^2SO^4 постоянные отношения, именно 0.601 и 0.236. Для других солей Вюльнер находит эти отношения или коэффициенты способом наименьших квадратов. Называя через V уменьшение упругости пара воды, производимое

растворением 1 г соли в 100 г воды и соответствующее температуре T, он получает для разных солей следующие выражения:

$$NaCl \quad V = 0.00601\,T;$$
$$Na^2SO^4 \quad V = 0.00236\,T;$$
$$NaNO^3 \quad V = 0.00315\,T + 0.000000907\,T^2;$$
$$KCl \quad V = 0.00390\,T + 0.000000538\,T^2$$

и т. д.

Выведенные по этой формуле числа очень близки к наблюденным; приведем их для Na^2SO^4.

Температура Цельзия	Уменьшение упругости пара, производимое 1 г соли в 100 г воды	
	наблюденное	вычисленное
26.2°	0.080	0.060
27.9	0.087	0.067
42.7	0.165	0.150
67.3	0.500	0.484
100.6	1.833	1.839

Кроме этих вопросов об отношении между уменьшением упругости пара раствора и количеством соли, с одной стороны, и упругостями паров чистой воды, с другой, Вюльнер задался еще вопросом о соотношениях между производимым солью уменьшением и растворимостью, однако никакой зависимости он не заметил.

Очень интересные обобщения сделал Гульдберг из данных Вюльнера и Рюдорфа (о замерзании растворов). Из опытов Вюльнера он выводит формулу для отношения между упругостями паров раствора и чистой воды.

$$\frac{p}{p_0} = 1 - \alpha\frac{y}{x}, \tag{I}$$

где p — упругость паров раствора, p_0 — упругость паров чистой H^2O, α — постоянная величина для данной соли, y — количество соли в растворе, x — количество воды. Из этой же формулы на основании механической теории теплоты и при некоторых допущениях выводят общую формулу для изменения температуры ки-

пения в зависимости от количества растворенной соли. Формула эта

$$t = -105\alpha \frac{y}{x}. \qquad \text{(II)}$$

Гульдберг замечает при этом близкое сходство коэффициента выведенного им α и найденного Рюдорфом прямо из опытов — β. Полагая в формуле (II) и в формуле Рюдорфа $t = -\frac{\beta y}{x}$, $x = 100$, получим, что $\beta = -1.05\ \alpha$; α и β, следовательно, почти равны [17].

Это же подтверждает и сличение данных, полученных прямо из опытов:

	α	$-\beta$
NaCl	0.601	0.600
KCl	0.390	0.446
Na^2SO^4	0.236	0.297
$CaCl^2 + 6H^2O$	0.247	0.227
$K^2O + 5H^2O$	0.332	0.394

Подобное равенство коэффициентов указывает на то, что влияние соли на воду при растворении и при высоких и при низких температурах остается одно и то же, другими словами, природа раствора не меняется даже в этих широких пределах.

Имея возможность по формулам, выведенным им из предыдущих опытов, определять при какой-либо концентрации уменьшение упругости пара для отдельных солей, Вюльнер задался вопросом определить изменение упругости пара в растворе смеси солей. При этих исследованиях он пришел к следующему результату. Для растворов смесей существует та же пропорциональность между уменьшением упругости пара и количеством растворенной смеси, как и для простых растворов.

Например:

Температура по Цельзию	Упругость пара чистой H^2O	Уменьшение, производимое раствором в 100 частях воды	
		10 + 10 ч.	20 + 20 ч.
17.4°	14.790 мм	1.20 мм	2.30 мм
23.0	20.888 »	1.99 »	4.08 »
26.7	26.045 »	2.69 »	5.07 »
27.8	27.778 »	2.68 »	5.27 »

Эта таблица относится к смеси NaCl и Na^2SO^4; взятые растворы содержали разные части обеих солей (10 и 10, 20 и 20) на 100 частей воды. Сравнивая уменьшения упругости пара, найденные прямо из опыта, с уменьшениями, вычисленными в том предположении, что влияние смеси солей на упругость пара равно сумме влияний отдельных солей, Вюльнер не находит, чтобы эти величины были равны, разность между ними выходит из пределов ошибок наблюдений. Значит, здесь происходят с растворенными солями какие-то видоизменения. Вюльнер брал смеси двух родов: смеси солей, действующих друг на друга химически, и смеси не действующих так солей; для тех и других наблюдалось то же самое. Для смесей первого рода объяснение этого явления заключается в том, что здесь в растворе находятся уже не две взятые соли, а четыре, полученные вследствие двойного разложения, и упругость пара зависит уже от этих четырех солей. Если бы это предположение оправдалось как-нибудь, то этим самым подтвердился бы закон Бертоле. За решение-то этого вопроса и взялся Герланд. Исходя из предположения Вюльнера, он рассуждал так: если взять смесь солей, способных к двойным разложениям, *Aa* и *Bb* (*B* — металл, *b* — маталлоид), то у нас получатся в растворе четыре соли: *Aa*, *Ab*, *Ba* и *Bb*, и упругость пара уменьшится на определенную величину; если это действительно так, то, взявши соли *Ab* и *Ba*, мы должны получить смесь тех же четырех солей и, следовательно, то же уменьшение упругости пара. Ответ получился утвердительный, подтверждающий, следовательно, верность закона Бертоле.

Герланд брал комбинации следующих солей (на 100 г H^2O):

1) 5 г K^2SO^4 и 3.015 г NaCl,
2) 4.175 » Na^2SO^4 » 3.84 » KCl,
3) 10 » K^2SO^4 » 6.031 » NaCl,
4) 8.351 » Na^2SO^4 » 6.686 » KCl.

Хотя для солей, не способных к двойным разложениям, например NaCl и Na^2SO^4, и не найдено подобного объяснения, однако несомненно, что и они при совместном растворении претерпевают какие-то изменения.

Вюльнер, как и Плюкер и Реньо, держится того мнения, что уменьшение упругости паров, производимое какою-либо солью, может служить мерою притягательных сил, действующих между этою солью и водою. Не находя, с другой стороны, никакой зависимости между растворимостью данной соли и производимым ею уменьшением, или, что то же, притягательной силой между ней и водою, он заключает, что растворение соли не есть единственное действие этой силы.

РАСТВОРЫ ЖИДКОСТЕЙ

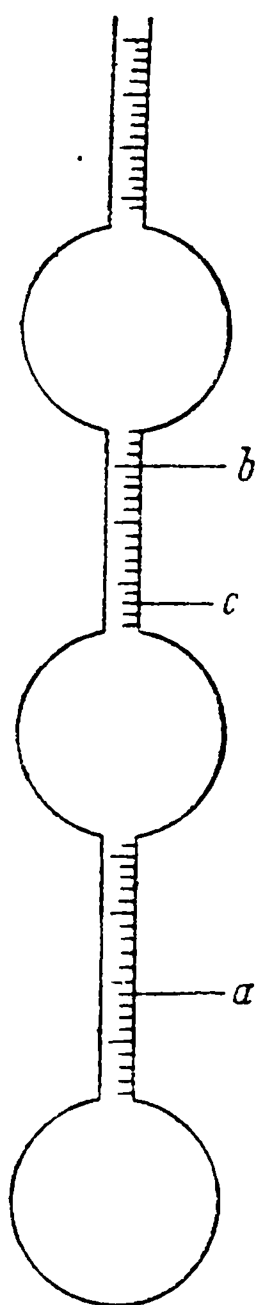
Рассмотренные свойства растворов твердых тел отвечают только на вопрос, какие изменения претерпевает тело при своем растворении. Мы видим из этих исследований, что соли могут находиться в растворе или в безводном состоянии, или в виде гидратов, и притом в различной степени гидратации; но все это должно считаться недостаточным для полного решения вопроса о сущности растворов. Здесь еще необходимо решить вопрос об отношении между количествами растворителя и растворенного тела. Предыдущие исследования над растворами твердых тел не могут дать ответа на это; этому мешает определенная растворимость соли, так что для нас остаются неизвестными те отношения, какие могли бы существовать за пределами этой растворимости. Для решения последнего вопроса может быть полезным изучение растворов тех тел, которые соединяются во всех пропорциях, а такими именно и является большинство жидкостей. Как и растворы твердых тел, растворы жидкостей в жидкостях представляют в своих физических свойствах некоторые уклонения от того, что можно было бы ожидать a priori (так, например, теплоемкость смеси не равна средней из теплоемкостей составных частей) и где эти-то бо́льшие или меньшие уклонения находятся в зависимости от состава смеси. Поэтому-то изучение этих уклонений и этой зависимости и приобретает большой интерес. Обыкновенно зависимость между какими-либо двумя явлениями изображают графически. Если мы на ось абсцисс нанесем процентный состав смеси, а на ось ординат — упомянутые уклонения, отвечающие данному

составу, то, соединяя точки, определяемые этими координатами, мы получим линию, выражающую эту зависимость. Такие линии, как выражающие закон природы, являются всегда упругими линиями (вообще такой формы, какую представляет, например, изогнутая как-либо стальная пружина). На этом-то и основаны способы проведения таких линий. Если мы имеем несколько точек, выражающих какую-либо зависимость, то для полного познания последней мы должны определить положение точек в промежутках между найденными, и достигают этого, проводя или прямо от руки, или при помощи упругой пружины непрерывную линию чрез найденные точки, или по возможности близко (такое несовпадение полученных точек находит себе объяснение в погрешностях наблюдений); искомые точки и будут находиться на этой линии. Таким образом поступают, например, Реньо, Дюлонг и Пти. Другой способ нахождения промежуточных точек состоит в вычислении их положений из полученных данных. Обращаясь к растворам, мы замечаем, что для твердых тел, по упомянутой причине, получится только часть этой кривой линии, для жидкостей же — полная линия.

Если зависимость между двумя какими-либо явлениями обусловливается одним законом, то она выражается правильною кривою линиею (как это вытекает из многих исследований), могущею быть выраженной уравнением; в случае же, когда зависимость подвержена многим влияниям, получается очень сложная кривая, так что для некоторых еще до сих пор не найдено аналитического выражения. Такие линии представляют много изгибов и выдающихся точек. Этот-то последний случай и встречается при растворах жидкостей. Так как в этом случае нет возможности познать зависимость во всей полноте, то весь вопрос и сводится на изучение отношения между составом и свойствами смеси, отвечающего выдающимся точкам кривой. Это изучение привело к очень важному выводу, что maximum уклонения в свойствах (выражаемый выдающейся точкой) отвечает пайному отношению между составными частями смеси. Мы теперь и перейдем к рассмотрению исследований, из которых вытекает это заключение. Последнее важно

тем, что влияет на принятие взгляда на растворы как на соединения, обусловливаемые теми же силами, как и химические реакции.

Исследования, произведенные в этом направлении, относятся ко многим физическим свойствам растворов: теплоемкости, капиллярности и т. д.



Самыми первыми по времени являются исследования над сжатием при смешении двух жидкостей. Явление это состоит в том, что объем смеси меньше суммы взятых объемов жидкостей, и определение сжатия состоит в определении этой разности. Так как здесь все сводится на определение объемов, то в таких исследованиях возможны два пути: или непосредственное определение объемов, или вычисление их из весов и плотностей жидкостей.

Непосредственное определение объемов производится в приборе, представленном на рисунке. Сначала наливают одной жидкости, положим, до черты *a*, потом осторожно другой до черты *b* так, чтобы при этом жидкости не смешивались. Потом производят это смешивание, наблюдают объем, занимаемый смесью (до черты *c*), и находят разность между ним и объемом до *b*. Это отношение разности или к объему смеси, или к сумме взятых объемов (это все равно) и будет выражать сжатие. Так как объемы вообще определяются точно очень трудно и потому, что они значительно изменяются с переменой температуры, то этот способ не представляет ручательства в верности полученных чисел и потому ныне не употребим. Гораздо лучшие результаты можно получить, определяя уд. веса жидкостей и смеси их и вычисляя отсюда объемы и сжатие. При этом способе, вследствие многих взвешиваний, тоже есть условия для погрешностей, но здесь на них легче ввести поправки.

Назовем чрез:

D — уд. вес одной из жидкостей,

d — уд. вес другой жидкости,

S — уд. вес смеси их, содержащей P частей по весу первой жидкости и p частей по весу второй.

Из этих данных сжатие определяется следующим образом. Объем первой жидкости $\frac{P}{D}$, второй $\frac{p}{d}$, следовательно, объемы до смешения $\frac{P}{D}+\frac{p}{d}$; вес полученной смеси $=P+p$, объем ее $\frac{P+p}{S}$, сжатие равно разности этих величин, следовательно, $\frac{P}{D}+\frac{p}{d}-\frac{P+p}{S}$. Сжатие мы будем относить к 100 объемам происходящей смеси, т. е. если сжатие C, то

$$C:\left(\frac{P}{D}+\frac{p}{d}-\frac{P+p}{S}\right)=100:\frac{P+p}{S}.$$

Так как состав смеси выражается обыкновенно в процентах ($P+p=100$), то $P=100-p$; подставляя, получим:

$$C:\left(\frac{100-p}{D}+\frac{p}{d}-\frac{100}{S}\right)=100:\frac{100}{S};$$

$$C=100\left(\frac{100-p}{D}+\frac{p}{d}-\frac{100}{S}\right)\frac{S}{100}; \qquad \text{(I)}$$

$$C=pS\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right)+S\,\frac{100}{D}-100.$$

Эта формула и может служить для вычисления сжатия. Но для получения верного вывода об отношении между составом смеси и сжатием, надо определить наибольшую погрешность различных определений, из которых слагается величина сжатия.

Назовем чрез $\partial(C)$, $\partial(D)$, $\partial(d)$, $\partial(p)$ и $\partial(S)$ наибольшие погрешности в соответствующих определениях, надо, значит, $\partial(C)$ выразить посредством остальных.

Из уравнения (I) имеем:

$$C+\partial(c)=(p+\partial(p))\,(S+\partial(S))\left(\frac{1}{d-\partial(d)}-\frac{1}{D+\partial(D)}\right)+$$

$$+(S+\partial(S))\frac{100}{D+\partial(D)}-100. \qquad \text{(II)}$$

Выражение

$$\frac{1}{d-\partial(d)}=\frac{\frac{1}{d}}{1-\frac{\partial(d)}{d}}=\frac{1}{d}\left(\frac{1}{1-\frac{\partial(d)}{d}}\right)=\frac{1}{d}\left(1+\frac{\partial(d)}{d}\right)=\frac{1}{d}+\frac{\partial(d)}{d^2}.$$

Это выражение получилось через разделения на $d-\frac{\partial(d)}{d}$, причем от частного отброшены все члены, начиная с $-\left(\frac{\partial(d)}{d}\right)^2$, потому что все они как степени чрезвычайно малой дроби $\frac{\partial(d)}{d}$ очень малы. На самом же деле это частное представляет бесконечную строку (сумму) бесконечно убывающих членов, подобную бесконечной десятичной дроби. Точно так же

$$\frac{1}{D+\partial(D)}=\frac{1}{D}-\frac{\partial(D)}{D^2} \text{ и } \frac{100}{D+\partial(D)}=\frac{100}{D}-\frac{100\partial(D)}{D^2}.$$

Подставляя эти величины в уравнение (II) и производя указанные действия, получим:

$$C+\partial(C)=(pS+\partial(p)S+\partial(S)p)\left(\frac{1}{d}+\frac{\partial(d)}{d^2}-\frac{1}{D}+\frac{\partial(D)}{D^2}\right)+$$
$$+(S+\partial(S))\left(\frac{100}{D}-\frac{100\partial(D)}{D^2}\right)-100.$$

Раскрывая скобки, пренебрегая членами, заключающими $\partial(\ )$ во второй степени (по их малости) и вычтя из первой части уравнения C, а из второй его выражение (уравнение I), получим:

$$\partial(C)=\partial(S)\left[p\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right)+\frac{100}{D}\right]+\frac{\partial(d)}{d^2}Sp+$$
$$+\frac{\partial(D)S}{D^2}(p-100)+\partial(p)S\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right), \qquad \text{(III)}$$

т. е. величину погрешности в определении сжатий, выраженную в погрешностях отдельных определений; зная последние, найдем первую.

Погрешность в определении процентного состава $\partial(p)$ слагается из погрешностей нескольких взвешиваний, по крайней мере трех,

т. е.: 1) взвешивания пустого сосуда, 2) взвешивания с одною жидкостью и 3) с обеими. Главная причина этих погрешностей заключается в неверности гирек. При точных исследованиях разновески должны быть предварительно проверены самим наблюдателем, так как без этого невозможно положиться на их верность: даже в очень дорогих и хороших разновесках могут встретиться значительные неверности (вследствие того, что механиками обыкновенно не принимаются во внимание некоторые условия, влияющие на верность гирек и встречающиеся при их приготовлении).

Для определения погрешности в процентном составе мы имеем формулу $\partial(p) = \partial(P)\frac{200}{P_2 - P}$, где $\partial(p)$ — искомая погрешность, $\partial(P)$ — погрешность взвешивания, P_2 и P — веса сосуда с обеими жидкостями и пустого. Так как $\partial(P)$ зависит от неверности гирек и от большей или меньшей чувствительности весов, то можно предыдущую формулу изменить в $\partial(p) = (A + B)\frac{200}{P_2 - P}$, где A — чувствительность весов, B — погрешность в гирьках.

Гораздо более, чем погрешность во взвешивании, влияют на величину $\partial(C)$ погрешности в определении уд. весов, так как сюда входят погрешности и взвешивания и определения объемов.

Назовем:
$\partial(P)$ — погрешность взвешивания,
$\partial(V)$ — погрешность в объемах,
$\partial(t)$ — погрешность в температуре,
K — изменение уд. веса на 1° Ц (для спирта $K = 0.00084$),
S — уд. вес,
то

$$\partial(S) = \frac{2}{V}[S\partial(v) + \partial(P)] + K\partial(t).$$

Возможная погрешность здесь равна 0.0003.

Если одна из составных частей смеси — вода и p — процент другой жидкости, то, принимая $D = 1$ и $\partial(D) = 0$, получим из уравнения (III)

$$\partial(C) = \partial(S)\left[p\left(\frac{1}{d} - 1\right) + 100\right] + \partial(d)\frac{Sp}{d^2} + \partial(p)S\left(\frac{1}{d} - 1\right).$$

Подставляя сюда выражения для $\partial(p)$ и $\partial(S)$, найдем [18]:

$$\partial(C)=\frac{200+2p}{V}[S\partial(V)+\partial(P)]+(100+p)K\partial(t).$$

Все формулы для $\partial(C)$ при рассматривании исследований, недостаточно полно описанных, не дают ее точного определения, а так как почти все предшествующие исследования страдают этим недостатком, то, следовательно, из них нельзя узнать, совпадает ли maximum сжатия с пайным отношением между составными частями.

Рассмотрим кратко имеющиеся исследования по этому вопросу. Они начинаются с 20-х годов, когда Юр занимался наблюдением над сжатием смеси воды и серной кислоты. Он вывел из своих исследований заключение, что maximum сжатия отвечает отношению $H^2SO^4+2H^2O$ (или, по определению самого Юра, когда количество паев кислорода в воде и безводной серной кислоте равны, т. е. при SO^3+3H^2O). По этой формуле приходится на 100 частей смеси 73.136 части H^2SO^4. Исследования Юра не отличаются большою точностью, так же как и позднейшие исследования Бино, который пришел к противоположному выводу. Но, рассматривая подробнее данные Бино, видно, что такого вывода из них сделать нельзя. Величины уд. веса Бино дает с тремя десятичными знаками, следовательно, возможная наибольшая погрешность равна 0.0009, проценты даны у него с одним десятичным знаком (71.3—71.7), из чего можно заключить, что погрешность $\partial(p)=0.09$. Определяя по этим данным величину $\partial(C)$ по выведенной формуле, находим, что она $=0.22$. По наблюдениям Бино, сжатие для промежутка от 70 до 80% изменяется от 10.20 до 10.38; следовательно, разность $=0.18$. Она лежит в пределах погрешностей наблюдений, и потому по последним нельзя точно решить вопроса, какому составу отвечает maximum сжатия. Ясно только, что этот maximum лежит между 70 и 80% и, следовательно, опыты Бино не противоречат совпадению наибольшего сжатия с пайным отношением частей, так как последнее находится также между 70 и 80%.

Наконец, все наблюдения над смесью серной кислоты сделаны для одной, много — двух температур, тогда как для полного доказательства химизма растворов следует показать, что maximum сжатия не меняется с перемѳной температуры, а зависит, следовательно, только от процентного состава раствора. Из последних наблюдений Кремерса можно, пожалуй, решить этот вопрос, но для этого требуются многочисленные вычисления. Одним словом, вопрос о maximum'е сжатия для смеси серной кислоты и воды остается открытым.

Этот вопрос лучше решен для смеси спирта с водою, несмотря на большую трудность этих опытов. Очень полные определения уд. весов смесей находим мы у Гильпина (произведены в 1792—1794 гг.), но они относятся не к безводному, который тогда был неизвестен, а к спирту, имеющему при $\frac{60^\circ}{60}$ Ф уд. вес 0.82514. Гильпин смешивал 100 частей этого спирта с 5, 10, 20, ... частями воды и, обратно, 100 частей воды с 5,10,20, ... частями спирта и для каждой смеси определял уд. вес, так что у него имеется 40 определений. Уд. веса определялись для промежутка 30—100°Ф. Гильпин оставил такое подробное описание своих опытов, что легко вывести все погрешности наблюдений. Для уд. весов 0.83, 0.9 и 0.95 средняя погрешность равна 0.0003. Кроме погрешностей наблюдения, надо было еще поправить веса на взвешивание в воздухе. Переводя спирт Гильпина на безводный, узнаем, что в нем было 88.55% безводного спирта. Можно предположить, что погрешность в определении процентного содержания безводного спирта в опытах Гильпина доходит до 0.5%; погрешность так велика, что невозможно сделать точных суждений о сжатии.

После Гильпина занимались определением уд. весов смесей спирта с водою Гей-Люссак и Траллес. Оба ряда исследований произведены с чисто практическою целью. Исследования Гей-Люссака не позволяют сделать никакого верного вывода, тем более, что описание его опытов так неполно, что невозможно определить величины погрешностей. Результаты его сходны

с результатами Гильпина. Другая работа, Траллеса, известна только по извлечению, сделанному Гильбертом. По этому отчету видно, что Траллес употреблял не безводный спирт, а имеющий уд. вес 0.79876 $\left(\frac{60^\circ}{60}\text{Ф}\right)$, приготовленный Розе. Траллес определял изменение уд. веса чрез разбавление его водою. На основании этих опытов он определил, что спирт Гильпина содержал 89.20% по весу безводного спирта.

Нашедши этот состав, Траллес брал остальные числа из таблиц Гильпина и определял уд. веса смесей безводного спирта с водою. Главная его работа заключалась в переведении весовых отношений между спиртом и водою в объемные, и все его таблицы вычислены таким образом; но отсюда опять легко перейти к весам.

Мы видим, что самостоятельными исследованиями являются только исследования Гильпина, остальные же наблюдатели пользовались данными последнего. Так как из чисел Гильпина, как мы видели, нельзя сделать никакого точного вывода, то тем более этого невозможно сделать из чисел, данных другими исследователями; здесь к ошибкам Траллеса примешивались их собственные, погрешности перемешались, и сделалось невозможно их определить. Поэтому для решения вопроса о совпадении maximum'а сжатия с пайным отношением необходимы были новые исследования, которые и были предприняты Менделеевым.

Находя очень разноречивыми показания разных исследователей об уд. весе безводного спирта, Менделеев решил сам определить его.

Отнятие воды от спирта производилось посредством перегонок над разными высушивающими веществами; по определению Менделеева, уд. вес безводного спирта равен 0.78945. Вода бралась дистиллированная, и ее уд. вес принимался за единицу. Для определения сжатия определялись уд. веса смесей разного процентного состава безводного спирта и воды. Сначала в сосуд вливалась вода и определялся ее вес; потом осторожно, чтобы не произошло смещения, вливался туда же спирт и также опре-

делялся его вес. Так как уд. веса спирта и воды известны, то отсюда определялись объемы взятых жидкостей. Потом производилось смешение, и определялся уд. вес смеси. Вес ее был известен; следовательно, известен и объем. Уд. веса одного и того же процентного состава определялись для нескольких температур, именно для 0, 10, 15, 20 и 30° Ц. Действительные температуры наблюдений несколько разнились от этих, но потом посредством вычислений все уд. веса были приведены к указанным температурам (для сравнения уд. весов между собой). Цель этих вычислений заключалась, значит, в том, чтобы по данной зависимости (найденной из опыта) уд. веса от температуры найти уд. веса для температур, не имевшихся при опытах. Подобного рода вычисления называются интерполированием. Из полученных таким образом уд. весов вычислялось сжатие по известной формуле, отвечающее для каждой из температур смеси известного процентного состава (различных смесей было 12).

Посредством вычислений из этих данных было найдено, что maximum сжатия отвечает содержанию в смеси 45.88% безводного спирта. Этому содержанию 45.88% соответствует сжатие 4.14733; а содержанию 46.60% соответствует сжатие 4.14730; разность 0.00003 находится в пределах погрешностей наблюдения, так что можно принять, что maximum сжатия отвечает 46% спирта. Смесь этого состава выражается формулой $C^2H^6O + 3H^2O$, следовательно, maximum отвечает пайному отношению между водой и спиртом для всех указанных температур.

Обратимся теперь к исследованиям над изменением других физических свойств различных смесей. Первое место здесь занимают исследования над теплоемкостью, произведенные в 1871 г. Шюллером в лаборатории Вюльнера, и Дюпре и Педжем; все их исследования относятся к смеси спирта с водою.

Если действительная теплоемкость смеси отличается от средней теплоемкости составных частей, то здесь можно иметь три случая: действительная теплоемкость $\gtreqless$ средней теплоемкости; исследования Шюллера показывают, что действительная теплоемкость всегда больше средней. Последняя вычисляется по формуле

$c = \frac{100 + p \cdot 0.6134}{100 + p}$, где p — количество спирта, смешанное с 100 частями H^2O, принимая теплоемкость последней за единицу, а теплоемкость спирта $= 0.6134$. Из исследования Шюллера мы имеем следующие данные:

Содержание спирта в 100 частях смеси	Теплоемкость наблюденная, c	Теплоемкость вычисленная, c'	$\frac{c}{c'}$
14.90	1.0391	0.9424	1.1026
20.00	1.0456	0.9227	1.1331
22.56	1.0436	0.9128	1.1433
28.56	1.0354	0.8896	1.1639
35.22	1.0076	0.8638	1.1665
44.35	0.9610	0.8285	1.1599
49.46	0.9162	0.8103	1.1307

Из этой таблицы видно, что $c > c'$, отношение $\frac{c}{c'}$ изменяется с составом смеси и достигает своего maximum'а при 64.78 части воды и 35.22 части спирта.

Далее Шюллер исследовал в этом отношении смеси спирта и сероуглерода, спирта и хлороформа, спирта и бензина; его данные помещены в следующих табличках:

CS^2 и C^2H^6O

Теплоемкость $CS^2 = 0.2442$

» $C^2H^6O = 0.6134$

% C^2H^6O	Теплоемкость смеси наблюденная, c	Теплоемкость смеси вычисленная, c'	$\frac{c}{c'}$
16.04	0.3371	0.3016	1.1177
20.06	0.3560	0.3160	1.1266
30.06	0.3989	0.3517	1.1342
35.00	0.4133	0.3693	1.1164
40.53	0.4237	0.3881	1.0917

C^2H^6O и $CHCl^3$

Теплоемкость $CHCl^3 = 0.2337$

% C^2H^6O	Теплоемкость смеси наблюденная, c	вычисленная, c'	$\frac{c}{c'}$
16.75	0.3348	0.2962	1.1303
28.77	0.3919	0.3410	1.1495
33.92	0.4130	0.4602	1.1466

Следовательно, здесь maximum отношения $\frac{c}{c'}$ при 28.77% C^2H^6O.

C^2H^6O и C^6H^6

Теплоемкость $C^6H^6 = 0.4184$

% C^2H^6O	Теплоемкость c	c'	$\frac{c}{c'}$
20.43	0.5022	0.4574	1.0979
24.45	0.5112	0.4646	1.1003
32.54	0.5268	0.4816	1.0939

Из этих данных видно, что для всех смешений спирта существует одно и то же отношение между действительною теплоемкостью смеси и среднею, вычисленною: первая всегда больше второй.

Наблюдая теплоемкости других смесей, $CHCl^3$ и CS^2, CS^2 и C^6H^6, Шюллер получил такие незначительные разности между c и c', что приписал их погрешностям наблюдений. Для $CHCl^3$ и CS^2 разности были следующие: 0.0004, 0.0008, 0.0006 и т. д., так что Шюллер принимает, что $c = c'$.

Все это заставляет приписать изменения теплоемкости смесей спирта влиянию только этого последнего. Эфир, по исследованиям Бюссе и Бинье, обладает таким же свойством.

На основании этих исследований Шюллер заключает, что при смешении могут встретиться два случая: или действительная теплоемкость больше средней, или равна ей; третий случай, именно c меньше c', в предыдущих исследованиях, по крайней

мере, не имеет места. Жидкости, следовательно, могут быть также разделены на два класса, по влиянию их на теплоемкость.

Переходя к наблюдениям Дюпре и Педжа, мы находим здесь данные для целого ряда физических свойств смесей спирта с водою.

Относительно теплоемкости вывод их сходен с выводом Шюллера: для C^2H^6O и H^2O *c* всегда больше *c'*. Определения теплоемкости они производили двумя способами: при одном в исследуемую смесь опускалось нагретое до определенной температуры металлическое тело; возвышения температуры смеси, получившиеся при этом, обратно пропорциональны теплоемкостям. Другой же способ, наичаще употреблявшийся, состоял в том, что нагретое до известной температуры определенное количество исследуемой жидкости вносилось в определенное количество воды; полученные при этом повышения температуры калориметра прямо пропорциональны теплоемкости нагретой жидкости.

Уже a priori можно сказать, что наблюдаемые изменения теплоемкости зависят от того количества тепла, которое выделяется или поглощается при смешении. Особые определения подтверждают эту зависимость и выясняют также отношение между этими двумя явлениями, показывая, что чем больше выделилось тепла при смешении, тем больше теплоемкость смеси. Дюпре и Педж и ранее Фавр и Зильберман, сделали определение тепла, выделяющегося на каждые 5 г полученной смеси спирта с водою. Одна из смешиваемых жидкостей вводилась в калориметр в запаянном шарике, который там и разбивался. Они получили следующие числа:

Процентное содержание C^2H^6O	Количество единиц тепла, выделившегося на 5 г полученной смеси	Процентное содержание C^2H^6O	Количество единиц тепла, выделившегося на 5 г полученной смеси
90	7.7025	45	38.80
80	12.4775	40	44.86
70	18.82	30	47.98
60	27.26	20	43.95
50	35.58	10	26.68

Наибольшее количество калорий выделяется при 30% спирта; наибольшее изменение теплоемкости по Дюпре и Педжу также настает при этом содержании:

% C^2H^6O	$c - c'$
20	12.276
30	14.473
40	12.633

Из предыдущей же таблички видно, что все изменения надо приписать влиянию спирта; при прибавлении к 90 частям C^2H^6O 10 частей воды выделяется только 7.7 единицы тепла; эффект невелик, при смешении же 10 частей спирта с 90 частями воды выделяется 26.6 единицы тепла.

Далее Дюпре и Пердж определили точки кипения смесей C^2H^6O и H^2O различного процентного содержания. Наблюдения производились при 744.4 мм давления; наблюденные температуры они сравнивали с вычисленными в том предположении, что температура кипения смеси будет среднею между температурами кипения составных частей:

% C^2H^6O	Наблюденные точки кипения	Разности
0	99.4	6.27
10	90.98	8.60
20	86.50	8.94
30	84.01	8.38
40	82.52	7.73

Maximum разности при 30% [20%?] спирта.

При поднятии жидкости в волосных трубках участвует только, как это доказано многими опытами, сила сцепления между частицами жидкости, и высота поднятия может служить мерою этому сцеплению. Потому-то и интересно узнать зависимость изменения высоты поднятия от состава жидкости. Это также исследовано Дюпре и Педжем для смесей спирта с водою. Данные свои они рассчитывали следующим образом. Все высоты они относили к высоте поднятия чистой воды, принимая последнюю за 100; высота поднятия безводного спирта равняется при этом

39.21% (в действительности она равна 19.40 мм); они определили вес столбов поднятых смесей при различном процентном содержании (высоты при этом брались отнесенные к 100) и вычисляли высоту столбов воды одинаковых весов с предыдущими; далее вычисляли высоты поднятия смесей в том предположении, что они равны среднему из высот составных частей, и сравнивали два последние рядя чисел, определяя разности:

% C^2H^6O	Высоты воды равного веса с поднятым столбом смеси	Вычисленная высота поднятия	Разность
0	100	100	
10	68.07	93.11	—25.04
20	54.83	86.22	31.39
30	46.15	79.34	33.19
40	42.56	72.45	29.89
45	40.64	69.00	28.36

Maximum разности опять при 30% C^2H^6O.

Из исследований над поднятиями жидкостей в волосных трубках видно, что высота поднятия зависит от большей или меньшей выпуклости мениска, а эта последняя — от диаметра трубки в том месте, где находится мениск. Так как в практике почти невозможно иметь волосную трубку с одинаковым по всей ее длине диаметром и так как вследствие этого погрешность в определении становится более чем вероятною, то для избежания последней стараются, чтобы мениск всегда находился в одном и том же месте трубочки, чего достигают ее поднятием или опусканием. Разности в поднятии тогда не будут зависеть от различия диаметров трубочки.

Здесь кстати упомянуть о зависимости, существующей между величиной капли и составом (жидкости) смеси. Прибор для этого состоит из колбочки с впаянной в стенку капиллярной трубкой, из которой и падают капли; они собираются на часовое стеклышко и взвешиваются. Обыкновенно взвешивают сразу 10 капель и берут в вычислениях среднюю величину. Зависимость здесь та же, как и в предыдущих случаях. [[19]].

Коэффициент расширения смесей Дюпре и Педж определяли из плотностей их, найденных для разных температур. Они сравнивали найденные из опыта расширения с вычисленными (со средним расширением) и находили разности этих величин:

% спирта	Объемы при 20° Ц		Разности
	найденные	вычисленные	
0	100.154	100.154	0.0
10	100.212	100.272	—0.060
20	100.405	100.386	+0.019
30	100.632	100.489	+0.143
40	100.783	100.601	+0.182
45	100.827	100.652	+0.175

Принимая объемы при 10° Ц для всех смесей за 100, maximum — при 40% спирта.

Дюпре и Педж определили также сжимаемость смесей спирта с водою под различными давлениями и получили следующие результаты: сжимаемость они относили к 1000000 объемов жидкости:

%	Сжимаемость		Разность
	наблюденная	вычисленная	
10	44 объема	54 объема	10
40	43 »	71 »	20.8
90	79 »	91 »	12

Maximum — при 40% спирта.

Существует некоторая зависимость между сжимаемостью жидкости от давления и сжатием при смешении: эти величины обратно пропорциональны. Это становится совершенно ясно, если смотреть как на причину сжимаемости на большее или меньшее удаление частиц тела друг от друга, предполагая между ними как бы пустоты, которые при давлении наполняются частицами тела. Поэтому следует, что чем, так сказать, рыхлее тело, тем большею сжимаемостью оно будет обладать. Если при смешении происходит сжатие, то частицы становятся ближе друг

к другу, не образуют пустот между собою, и потому смеси становятся менее сжимаемы.

Интересное явление отсутствия сжатия наблюдается при смешении глицерина с водою. Беря такой исключительный случай за общее правило, Гросганс вывел неверную формулу для определения плотностей смесей.

Из всех своих исследований Дюпре и Педж делают следующие выводы.

Они замечают, что наблюденные величины никогда не равняются вычисленным (за одним исключением расширения при 17% спирта). Далее, что исследованные свойства можно разделить на два класса: 1) такие, для которых наибольшее отличие от вычисленных отвечает 30% C^2H^6O, и 2) такие, для которых это отличие отвечает 40%.

Относительно теплоемкости и количества теплоты они замечают, сравнивая кривые для изменения этих свойств, что смеси, представляющие одинаковые уклонения наблюденной теплоемкости от вычисленной, выделяют при смешении равные количества калорий. Далее, если число калорий, полученных на 5 г смеси, разделить на 3.411, то найдем отвечающее этой смеси различие между наблюденной и вычисленной теплоемкостями:

% C^2H^6O	Вычисленная теплоемкость	Количество калорий, деленное на 3.411	Сумма полученных частной и вычисленной теплоемкостей	Наблюденная теплоемкость
10	96.0	7.8	103.8	103.6
20	92.1	12.9	105.0	104.4
30	88.1	14.0	102.2	102.6
40	84.2	13.1	97.3	96.8

Разницы между двумя последними столбцами не выходят из пределов погрешностей наблюдений.

Подобная же зависимость замечается и между точками кипения и высотами поднятия в волосных трубках. Если разделить полученные разности между найденными и вычисленными поднятиями на 3.41, то частные будут равны уклонениям в точках

кипения. Хотя это отношение здесь и не так строго, как в предыдущем случае, но это Дюпре и Педж приписывают изменениям в точках кипения от давления, и в капиллярности — от температуры. Они считают возможным выбрать такое давление и такую температуру, при которой эта зависимость была бы постоянною для всех смесей.

Такая зависимость очень понятна из того, что в обоих этих явлениях главную роль играет одна и та же сила частичного сцепления.

Расширения представляют то, что найденные величины сначала, при малом содержании спирта, меньше вычисленных, около 17% эти величины равны, а дальше найденные величины больше вычисленных.

Их предыдущие исследования над плотностями приводят к тому, что maximum различия между вычисленными и наблюденными величинами отвечает 45% содержания спирта.

Следовательно, все maximum'ы находятся в пределах 30 и 45% спирта.

Первому содержанию отвечает приблизительно отношение $C^2H^6O + 6H^2O$ и второму $C^2H^6O + 3H^2O$.

Что maximum'ы лежат ближе к 0% спирта можно объяснить тем, что вначале влияние спирта на физические свойства сильнее, чем при большем содержании спирта, когда оно постепенно ослабевает.

Последующие исследования над смесью метильного спирта с водою привели Дюпре и Педжа к подобным же отношениям между различными физическими свойствами смесей, какие существуют и для смеси C^2H^6O и H^2O; только некоторые числа здесь другие. Так, для определения разниц в теплоемкостях надо разделить количество калорий, полученное на 5 г смеси, на 7.9; для уклонений в точках кипения надо разделить высоты поднятия на 1.9. Вообще же результаты одни и те же.

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

С давних пор можно заметить два направления в объяснениях явления растворов: одни ученые считают растворы за простые механические смеси двух или больше тел, другие же говорят, что растворение обусловливается химическим взаимодействием между этими телами.

Рассмотрим оба взгляда.

Современным представителем первого является афинский профессор Доссиос; статья, в которой развита им эта теория, помещена в «Отчетах Общества естествоиспытателей в Цюрихе». Мы постараемся вкратце передать ее.

Доссиос вполне принимает тот взгляд на причину различия в состояниях тел (твердых, жидких и газообразных), которого держится Клаузиус. Последний полагает эту причину в относительных величинах живой силы молекул (их движения) и их взаимного притяжения. В твердых телах притяжение больше живой силы, так что молекулы не меняют своих относительных мест; в жидких телах живая сила настолько велика, что может преодолевать только притяжение между одной какой-либо частицей и всеми другими, лежащими около; в газообразных телах живая сила вообще больше притяжения.

Основываясь на этом, Доссиос и старается объяснить все явления растворения.

Его объяснение для растворения газов в жидкостях было уже нами изложено; здесь упомянем только, что Доссиос различие в растворимости газов, имеющих и не имеющих химиче-

ского сродства к жидкости, объясняет большим или меньшим притяжением между частицами газа и жидкости, сравнительно с их живой силой.

Рассмотрим растворы жидкостей в жидкостях.

Представим себе две жидкости *A* и *B*. Если притяжение частиц *A* к *B* больше притяжения частиц *A* между собою и *B* между собою, то разнородные частицы *A* и *B* притянутся и перемешаются при этом условии во всех пропорциях. Если существует обратное условие для притяжения частиц, то тогда жидкости не будут растворяться друг в друге. Третий случай (растворение в известных пропорциях) наступит тогда, когда одно притяжение *A* к *B* не в силах преодолеть притяжения *A* к *A* и *B* к *B*, но преодолевает их, если ему случайно содействует самостоятельное движение частицы *A* или *B*. Представим себе, например, частицу *A* в плоскости соприкосновения двух жидкостей *A* и *B*; может случиться, что ее движение (живая сила) примет направление от *A* к *B*; если притяжение *A* к *B*, вместе с живой силой частицы *A*, могут пересилить притяжение частиц *A* к *A* и *B* к *B*, то рассматриваемая частица войдет в *B*. При своем движении там она может опять подойти к *A* и тогда входит в нее. То же и с другими частицами. Когда наступит равновесие между числом входящих в *B* и выходящих оттуда частиц *A*, тогда наступит и насыщение.

Такое же объяснение прилагает Доссиос и к растворению твердых тел. Но так как притяжение между частицами этих тел очень велико, то и не может здесь быть растворения во всех пропорциях. Этим же объясняется и то, что с повышением температуры растворимость твердых тел вообще увеличивается; для исключений же из этого правила Доссиос допускает присутствие в растворе различных соединений для разных температур.

При образовании растворов происходят перемены в объемах и температуре, которые приписываются обыкновенно химическому сродству между телами (понимая его не как притяжение между частицами); Доссиос же говорит, что подобные явления могут

произойти от перемены интенсивности какой бы то ни было силы, в данном же случае — живой силы молекул.

На основании предыдущих рассуждений, по Доссиосу выходит, что при смешении тел, растворяющихся во всех пропорциях, должна выделяться теплота (например, при H^2O и C^2H^6O) и наоборот; при растворении твердых тел он принимает во внимание также и теплоту (таяния) разжижения соли.

Подобными же рассуждениями объясняет Доссиос и другие явления при растворении, например перемену в упругости пара, образование при разных температурах гидратов и т. п.

В заключение он определяет силу химического сродства как силу, действующую только между атомами и соединяющую их в частицы. Сила же частичного притяжения (Molekularanziehung) есть результат химической силы и изменяется, смотря по атомам, составляющим частицу. Таким образом, эти две силы взаимно связываются, но не отождествляются. Доссиос, например, говорит, что если мы примем, что при растворении действует сила частичного притяжения, то мы так же мало можем рассматривать раствор как химическое соединение между телами, солью и водой например, как мало мы можем рассматривать воду как химическое соединение частиц воды между собою.

Из этого краткого изложения теории Доссиоса мы видим, что растворение он считает результатом физических сил и вообще все силы разделяет на физические и химические. В последнем-то воззрении и заключается причина неверности всей его теории. Нет никакого основания делать такое различие между физическими и химическими явлениями, какое делает Доссиос. Напротив, факты указывают, что между этими явлениями нет никакой границы, так что даже теперь в некоторых случаях неизвестно, которая из этих двух сил производит известное явление. Такое затруднение встречается, между прочим, в объяснении причины гальванического тока. В самом деле, в настоящее время химическими явлениями считаются такие, при которых внутри частицы происходит перемещение атомов. Это бывает при соединении двух тел, когда в частицы одного входят атомы другого тела.

Но последнее не есть необходимое условие для изменения частиц тела; иногда вещество изменяет свое строение, не принимая в себя атомов другого тела (например, в изомерных телах). Последние процессы тоже называются химическими. Обращаясь теперь к гальваническому току, получающемуся при соприкосновении меди с цинком, мы знаем, что единственная причина его суть молекулярные изменения, совершающиеся в металлах. Какой же это будет процесс: химический или физический? Его обыкновенно называют физическим, но с полным правом его можно назвать и химическим. Та же самая неясность существует и для объяснения перехода воды в лед; обыкновенно принимают, что это — процесс физический, но частицы льда построены иначе, чем частицы воды; следовательно, мы точно так же можем назвать этот переход химическим процессом. Переход серы из твердого кристаллического состояния в аморфное представляет такую же трудность для решения предыдущего вопроса.

Да, наконец, и само понятие о физических процессах исключает их существование. Теперь называют физическими процессами такие, которые сопровождаются перемещением самих частиц, а не изменением их строения. Но в таком случае не будет вовсе физических процессов, так как все явления нагревания, плавления и т. д. обусловливаются изменением частиц, следовательно, являются процессами химическими.[1]

Что действительно физические процессы влияют на самую частицу, в этом можно убедиться из факта разложения тел посредством высокой температуры. Одним словом, деление всех процессов на физические и химические — несостоятельно. Доссиос говорит о подвижном равновесии, но последнее прилагается и к диссоциации, процессу химическому. Мы теперь и рассмотрим

[1] Наконец, это сходство между двумя родами процессов доказывается, кажется, и тем, что оба они производят одно и то же явление. Гальванический ток происходит и от химического действия между частями батареи, и от простого нагревания места спая пластинок из Bi и Sb (*Замечание составителя лекций*).

приложение понятия диссоциации к объяснению явления растворения.

Теперь всеми принимается тот взгляд, что, кроме движения самих частиц, существует еще в теле и движение атомов, составляющих частицу. Ученые расходятся только в мнениях относительно формы этого движения: одни говорят, что оно происходит по прямым линиям, другие придают ему форму планетарного движения. По последнему предположению, атомы двигаются по эллиптическим орбитам вокруг одного какого-либо атома, составляя таким образом систему; последние в свою очередь могут также кружиться около своего центра движения и т. д. С переменою физического состояния тела формы этих эклиптик изменяются. Такое движение существует во всяком теле и притом даже в состоянии покоя этого тела. Последнее доказывается выделением тепла при химических реакциях. Теплота, по современным воззрениям, происходит от более или менее быстрого движения частиц. Если при химическом процессе выделяется теплота, то, значит, частицы тел начинают двигаться быстрее, и причиной-то последнего считают атомное движение; другой причины и нет. Следовательно, при выделении тепла происходит переход атомного движения в частичное, при поглощении же — обратное.

Атомное движение считают также причиной так называемой химической энергии тел.

Мерила для абсолютной величины этой энергии у нас теперь не имеется; мы измеряем только ее убыль или прибыль по тем физическим процессам, которые сопровождают химические реакции. Но такое положение дела не говорит, что мы никогда и не достигнем до измерения абсолютного количества движения в частице; для теплоты прежде было то же самое; но теперь, однако, с введением понятия об абсолютном нуле, мы измеряем абсолютные количества теплоты [20]. Такого же мерила нужно ждать для химической энергии от изучения простых тел, как отвечающих по простоте строения газам, которые дали нам понятие об абсолютном нуле.

Принимая эту гипотезу, различные изменения в телах можно объяснить переменой или в форме эклиптик, или в их относительном наклонении и т. п. Так объясняются, например, явления изомерии, диссоциации и т. п. Рассмотрим последнее явление. При нагревании какого-либо тела мы замечаем три случая. Ниже известной температуры тело вполне сохраняет свое строение и состав, при этой известной температуре тело диссоциирует, т. е. разлагается отчасти, и выше другой температуры взятое тело уже не существует, распадается на составные части. Обращаясь к гипотезе атомного движения, мы предполагаем, что движение атомов в первой фазе нагревания вообще не изменяется; может быть, происходит ускорение движения, но все-таки форма его не меняется. При достижении температуры диссоциации, вследствие приобретенной атомами большой скорости, некоторые эллипсы превращаются в параболы, и атомы, двигающиеся по ним, выходят из сферы своей частицы, прежнее гармоническое движение нарушается. Атомы, вышедшие из частицы, при дальнейшем движении попадут или в сферу притяжения другой частицы и останутся в ней, или выйдут в атмосферу и совсем распрощаются с телом. В этом последнем случае у нас будет явление испарения жидкостей или газов из раствора в жидкости и т. п. В первом случае хотя и изменяется движение, но разложения может и не быть. Выше температуры диссоциации, когда все тело разложится, у нас получится простая смесь атомов составных частей, не связанных какой-либо общей формой движения.

В пределах температуры диссоциации, т. е. во второй фазе, при некоторых условиях можно достичь того, что атомы, раз вышедшие из тела, снова взойдут в него; при дальнейшем движении внутри тела опять выйдут и т. д. Когда числа входящих и выходящих атомов будут равны, то у нас наступит подвижное равновесие; тело будет разложено только отчасти; такое состояние последнего и называется диссоциацией. Но последняя происходит не в одном только случае нагревания тела. Пропуская через тело гальванический ток, от которого это тело разлагается, мы получим то же явление диссоциации. Атомы, составляющие

частицу тела, при прохождении тока получат различные электричества и примут потому определенные положения относительно полюсов батареи: так, например, в воде при этих условиях весь кислород соберется на той стороне частицы, которая обращена к положительному полюсу, а весь водород — на противоположный. Под влиянием тока также усиливается движение атомов; потому частицы будут разрушаться и отдельные атомы переходить из одной частицы в другую [21]. Вода при этом все-таки будет существовать, хотя уже и не будет гармонического движения атомов, получится, следовательно, явление диссоциации.

Рассмотрим теперь приложение диссоциации к объяснению молекулярных соединений. Молекулярными соединениями называются соединения двух вполне насыщенных частиц в одну; например соединение частицы соли с частицей воды (кристаллизационной).

Как при диссоциации какого-либо определенного химического соединения, это последнее состоит из отдельных, как бы независимых друг от друга атомов, так и в молекулярных соединениях мы встречаем одновременное присутствие двух отдельных частиц; следовательно, есть и аналогия между телом в состоянии диссоциации и молекулярными соединениями. Более легкая распадаемость последних также указывает на это сходство.

Мы видим, таким образом, что ко многим состояниям тел удовлетворительно прилагается понятие диссоциации. Посмотрим теперь, нельзя ли приложить его и к объяснению растворения. Последние [т. е. состояния тел] в сущности сходны с молекулярными соединениями, и переходом между ними могут служить соединения с кристаллизационной водой. Сходство их заключается в том, что в обоих видах соединений происходит соединение уже вполне образованных частиц; здесь две системы атомов соединяются в одно общее движение. Между молекулярными и определенными химическими соединениями нет резкой границы. Обыкновенно различие между ними полагают в различной способности к разложению под влиянием высокой температуры.

Это есть главное основание, но оно несостоятельно. Мы знаем многие молекулярные соединения, переходящие в пар без разложения (HCl и H^2O), и многие химические соединения, разлагающиеся при нагревании. По аналогии, это заключение можно вывести по отношению к растворам. Молекулярные соединения не представляют всегда соединения только двух частиц, — оно может происходить и между многими, чему пример мы видим в соединении некоторых солей с несколькими паями воды. При таких соединениях, по-видимому, играет важную роль положение присоединенных частиц к частице присоединившей. Смотря по тому, будет ли число первых частиц четное или нечетное, расположение последних относительно главной частицы будет или симметричное, или несимметричное. Но в последнем случае одна из частиц должна отличаться от других, что действительно и замечается. При нечетном числе присоединенных частиц одна из них очень трудно расстается с телом, труднее, чем другие, вступает в двойные разложения, т. е. может быть замещена другим телом (солью, например), что все указывает на ее особенное положение. Следовательно, в этом случае у нас получается не простое смешение частиц, а образованное тело приобретает особый вид движения частиц, чем обусловливаются его различные свойства. При смешении газов, например, частицы которых имеют поступательное движение, последние не влияют друг на друга, и получается простая смесь, не имеющая особых свойств. При растворении мы также имеем соединение двух частиц; следовательно, это есть тоже молекулярное соединение, и между весами растворенного и растворителя должно существовать то же отношение, как и между их частичными весами. Но так как мы этого не замечаем в некоторых случаях, то причину этого надо искать в легкой разлагаемости соединений некоторых тел. Рассмотрим хотя раствор аммиака в воде. Можно предположить, что может существовать гидрат NH^3, именно $NH^3 + H^2O$; такое предположение оправдывается существованием тела $N(CH^3)^4HO$. Последнее при нагревании распадается на $N(CH^2)^3$ и CH^3HO; точно так же и NH^5O распадается на NH^3 и H^2O. Это распадение происходит

уже при обыкновенной температуре, и существования гидрата можно ожидать только при достаточно низких температурах. При 0° и получается такой гидрат; при этой температуре вода растворяет равное по весу количество NH^3, и формула $NH^3 (17) + H^2O (18)$ требует такого же отношения между этими телами.

При более же высоких температурах начинается разложение этого соединения: частицы NH^3 и H^2O разъединяются, начинают двигаться отдельно, и частицы NH^3 выходят из жидкости, все — если раствор окружен безграничной атмосферой другого газа, и только некоторые — в атмосфере аммиака (получается диссоциация). Этим-то разложением и объясняется то, что NH^3 растворяется в воде в пропорциях, не имеющих отношения к атомным весам их.

Для других тел замечается другое.

Рассмотрим раствор HCl. При нагревании раствора, насыщенного при низкой температуре, происходит точно так же разделение частиц HCl и H^2O, причем частицы HCl легче выходят из раствора, чем H^2O.

Но это только до известной температуры; при [этой] последней частицы H^2O и HCl улетучиваются с одинаковою легкостью, так что у нас не получится чистой воды вместо раствора, как для NH^3, даже если мы произведем нагревание в незапертом пространстве. При этой температуре отношение между HCl и H^2O такое: $HCl + 8 H^2O$; предыдущее хорошо объясняет прочность этого соединения.

Таким образом, мы рассмотрели явление растворения газов. Что касается до растворов жидких и твердых тел, то объяснение в сущности остается то же самое. Так как оно одинаково для жидких и твердых тел, то обратим внимание только на эти последние.

Вообще можно сказать, что твердые тела имеют на своей поверхности другое распределение или другой вид движения частиц, чем внутри. Это доказывается многими фактами. Так, при разрыве проволок ясно заметно влияние поверхности. Груз, разрывающий проволоку, зависит, конечно, от толщины последней; но если бы влияло только это, то грузы должны бы были быть

пропорциональны площадям сечения. На деле же этого не замечается: грузы уменьшаются медленнее, чем диаметры проволоки; если положим, что груз в 50 г разрывает проволоку в 2 мм в диаметре, то груз в 25 г не будет в состоянии разорвать проволоку в 1 мм в диаметре; нужен груз несколько больший; здесь ясно выражается влияние того состояния частиц, в каком они находятся на поверхности проволоки.

Другой пример представляют стеклянные трубки. Разрывая их увеличением давления внутри них (нагнетая, например, воздух), оказывается, что толщина стенок имеет здесь не то влияние, какое можно было бы ожидать. Именно, наиболее трудно поддаются разрыву те трубки, толщина стенок которых близка к $\frac{1}{3}$ наружного радиуса, т. е., например, при 12 мм наружного диаметра толщина стенок должна быть равна 2 мм. Трубки со стенками, более тонкими и более толстыми, рвутся легче.

Странное обстоятельство, что трубки с толстыми стенками разрываются легче, объясняется легко именно тем, что расположение частиц внутри и снаружи трубки различно, а это последнее, в свою очередь, зависит от того, что трубки при их приготовлении сначала охлаждаются с наружной стороны и, сжимаясь, выдавливают несколько внутренние, более мягкие слои. Последние поэтому, застыв, очутятся в более, так сказать, разреженном состоянии. Этим же объясняется и то, что трубки с толстыми стенками легко раскалываются от небольшой царапины внутри трубки, тогда как царапина на наружной стенке не производит этого. Все это подтверждает указанное различие в распределении частиц. Олово представляет нам то же явление: снаружи оно аморфно [[22]], внутри — кристаллично. Последнее доказывается небольшим хрустением, слышным при гнутии оловянной палочки; первое — отсутствием кристаллического строения в тонких оловянных листах. Такое различие в строении тел объясняет явление растворения.

В жидкостях мы замечаем то же самое, и объясняется это тем, что каждая частица на поверхности подвержена влиянию

других частиц только с некоторых сторон, а частица внутри тела — со всех. Теперь нам остается показать на существование движения частиц твердых тел. Это доказывается опытами Г[аврила Гавриловича] Густавсона. Если мы смешаем, например, CCl^4 с BBr^3, то при известных условиях у нас получится реакция двойного разложения, следовательно, здесь при простом смешении двух тел происходит перемена мест между атомами: Cl переходит к B, a Br к C. Если мы смешаем CCl^4 и CBr^4, то и в этом случае, наверно, происходит перемещение атомов из одной частицы в другую, только мы не можем заметить этого, как в первом случае, потому что количества составных частей остаются одни и те же. Поэтому можно считать доказанным движение атомов в твердых телах. В последнем примере у нас получается подвижное равновесие, которое также имеет место и при растворении. Насыщенный раствор есть такой, который оставляет нерастворенным излишек соли; тогда у нас получается подвижное равновесие между этим остатком соли и раствором; одни частицы твердого тела проникают в жидкость, другие — выходят из нее. Здесь происходит диссоциация двойного разложения, как и в опытах Гаврила Гавриловича.

В ненасыщенном растворе совершается переход частиц твердого тела от одной частицы жидкости к другой. Что такое движение существует — доказывается диффузиею растворов, которая обусловливается именно движением частиц тела. Но, кроме этого движения целых частиц, происходит и перемещение атомов, эта сложность явлений мешала до сих пор найти точные законы для растворов твердых и жидких тел.

ЛЕКЦИИ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

ЛЕКЦИЯ VI

Кроме твердых, нелетучих веществ, вода, находясь в соприкосновении с воздухом и поглощая часть его, содержит еще и воздухообразные начала. Подтверждается это следующим опытом: воду в сосуде, наполненном ею доверху и оканчивающемся запаянной трубкой, в бок которой вделана изогнутая трубка, опущенная в стакан, подвергают нагреванию, вследствие чего воздух, содержащийся в воде, поднимается в виде пузырьков и вытесняет воду, которая идет по боковой трубке и собирается в стакане. Но весовой процент содержания воздуха в воде весьма мал, так как в миллионе весовых частей самой холодной и долгое время прикасавшейся с воздухом воды содержится только 60 частей воздуха; следовательно, так как воздух в 700 почти раз легче воды, то на 100 ее объемов приходится 5 объемов воздухообразных начал.

Содержание их в воде имеет большое значение в природе как в том отношении, что вода, не содержащая воздуха, мало изменяет твердые породы земли, через которые проникает, так и в том, что воздух этот способствует дыханию водяных животных. Кроме того, газообразные вещества имеют еще значение при питании и употреблении для питья, что видно из целебного свойства некоторых минеральных вод, отличающихся от обыкновенной значительным содержанием газов. Искусственно приготовляют эти воды, сжимая газ и заставляя поглощаться водой.

Итак, мы видим, что вкус воды зависит также весьма много от газов, в ней содержащихся; например, отварная вода имеет особый характерный вкус недостатка свежести, хоть бы она была очень холодна, что происходит в ней от отсутствия газообразных веществ, содержавшихся в свежей воде и удаленных вследствие кипячения. Доказательством же значения содержания в воде воздуха может служить Гренельский артезианский колодезь в Париже, дававший в первое время своего открытия воду, от которой страдали и люди, и животные. Оказалось, что вода эта не содержит в себе кислорода и вообще [имеет] мало газообразных веществ. Лишь только заставили ее протекать каскадом, она во время своего падения успевала насытиться, или поглотить, воздух и тогда сделалась совершенно годною к употреблению.

Из всего вышесказанного видно, что вода не есть одно химическое начало, а содержит подмеси. Для очищения воды ее должно перегонять, т. е. кипятить и собирать охлажденный пар, чтобы отделить от нее нелетучие соляные части, а потом прокипятить, чтобы удалить воздух, растворяющийся в воде при перегонке. Для перегонки воды употребляют медный куб, внутри луженый или прямо оловянный, с таким же холодильником, соединенным с шлемом, закрывающим куб. Холодильник состоит из чана, наполненного водой, существенная же часть его — ряд трубок, погруженных в эту холодную воду. Вода, охлаждая трубки, охлаждает пар, который сгущается и вытекает в виде жидкости из трубок в подставленный сосуд. Холодная вода постоянно наливается в холодильник, а нагретая вытекает через трубку, находящуюся в верху чана. Делается это так на том основании, что, во-первых, горячая вода легче холодной и, во-вторых, что пары встречают сначала горячую воду, а затем уже холодную, вследствие чего воды для охлаждения расходуется меньше. В малом виде можно производить перегонку в стеклянной колбе, от которой вместо шлема идет газоотводная трубка, окруженная другой, более широкой трубкой, служащей холодильником. Налитая в нее холодная вода вытекает по мере наполнения; а так как водяной пар встречает верхние части вытекающей воды, то она

и будет сравнительно нагрета. Пары из колбы проходят по газоотводной трубке, сгущаются и, обращаясь в жидкость, встречают холодную воду, вследствие чего перегнанная, или дистиллированная, вода вытекает более или менее холодная. При перегонке воды, кроме воздуха, остается в ней и некоторое количество улетучивающихся подмесей (особенно органических), а также малая часть стекла, разъедаемого водою. Для получения ее чистой, к дистиллированной воде прибавляют марганцовокалиевой соли, разрушающей органические вещества и переводящей их в газы и нелетучие вещества. Полученная в приемнике вода содержит еще воздух. Чтобы удалить его, воду нужно прокипятить в течение долгого времени и охладить после того в безвоздушном пространстве, под колоколом воздушного насоса. Только очищенная вышеописанными способами вода имеет постоянные физические и химические свойства.

Кроме перегонки, воду можно очистить также кристаллизацией, так как при переходе из жидкого в твердое не все тела одинаково меняют свое состояние, так что солеобразные начала, находившиеся первоначально во всей массе воды, скопятся теперь в оставшейся воде. Этими двумя процессами, перегонкой и кристаллизацией, пользуются в химии вообще для обращения нечистых веществ в более чистые или однородные.

Подобные опыты показывают нам, что соединение химических начал и воздуха с водой весьма непрочно, так как достаточно слабого нагревания, чтобы выделить из нее воздух; достаточно кристаллизации, чтобы выделить из воды растворенные в ней вещества. Но так как при переходе в воду твердые и газообразные начала совершенно рассеиваются в ней и образуют с ней однородное целое, то, очевидно, что здесь все-таки происходит химическое соединение, хотя и отличающееся столь малою прочностью, столь слабым проникновением тел друг другом, что при переходе из одного состояния в другое целое совершенно разрушается.

Такой вид химических соединений носит название неопределенных химических соединений, а в частном случае растворения —

[растворов]. Примером растворяемости твердых веществ водой может служить образование сталактитов и сталагмитов, известковых столбов, из которых первые висят на потолках пещер и суживаются книзу, а вторые находятся на полу и суживаются кверху. И те и другие образуются вследствие испарения воды, содержащей в растворе известь, которая и выделяется испарившейся частью воды в виде сталактита или сталагмита.

Но вода производит изменение не только в подобного рода пещерах, а оказывает изменяющее влияние и на почву вообще; так, различие в пластах земли в большинстве случаев зависит весьма значительно от влияния воды. Образование известковых пластов приписывается также ее влиянию, что подтверждается и их внешним видом: они напластованы горизонтальными параллельными слоями, в которых попадаются морские раковины или следы многих морских животных. Образование пластов этих объясняют тем, что вода, попавшая в моря из рек, испаряется в океане, выделяя вместе с тем и воздухообразные начала, вследствие чего в ней уничтожается способность удерживать в растворе известковые массы, которые выделяются и отлагаются на дне моря.

Мы, вообще, рассмотрим явления растворения с некоторою подробностью, потому, между прочим, что и в земле, и в воде, и в растениях, и в животных, и в химической практике постоянно являются процессы растворения, и растворы играют важную роль. Всякому известно, что вода растворяет множество веществ. Соль, сахар, спирт и многие другие тела расплываются в воде, образуют с ней однородную массу жидкости, содержащей воду и растворенные в ней вещества. Но смешивание это с водой совершается последовательными слоями. Так, если в стакан положим соли и осторожно нальем воды, то смешивание сначала произойдет в нижних слоях, и, наконец, несмотря на то, что раствор тяжелее воды, спустя некоторое время произойдет в покое и полное смешение. То же явление замечаем мы и с легким спиртом, который, растворяясь в воде, распространяется в ней совершенно равномерно. Это поднятие тяжелейших частиц вверх, эта равномерность их распределения ясно показывает, что существует притягательная

сила между водою и растворенным в ней веществом — сила, проявляющаяся между каждою частицей воды и вещества, иначе не получилось бы однородности раствора.

Другое явление, чрезвычайно характерное для растворов, это предел растворимости, или так называемое насыщение. Так, если прибавить к воде небольшое количество соли, то вся соль растворится, если же прибавлять соли все больше и больше, то дойдем до того, что она не будет более растворяться; на 100 весовых частей воды требуется для насыщения ее 36 весовых же частей соли. Для разных тел растворимость различна, т. е. одни тела легко растворяются, другие же в сравнительно малом количестве. В этом последнем случае должно видеть непосредственный переход к телам, совершенно нерастворимым. Форма одушевленных и неодушевленных тел определяется нерастворимыми телами, к которым принадлежат металлы, землистые вещества, оболочки тканей и многие другие.

Растворимость до насыщения зависит не только от природы тела, но весьма ясно и от температуры. В самом огромном большинстве случаев с повышением температуры увеличивается и растворимость твердых тел в воде. Так, 100 частей воды при 0° насыщаются 13 частями селитры, при 20° — 40 частями, при 40° — 64 частями, а при 100° — 246 частями. Вследствие изменения растворимости тел с температурой состояние насыщенных растворов тоже изменяется при нагревании или охлаждении. Так, в 100 частях воды при 40° содержится 64 части селитры, если же охладить раствор до 0°, то в них останется только 13 частей, — остальные же 51 часть выделятся в твердом виде, выкристаллизуются. При переходе вещества из растворенного состояния в твердое однородные частицы располагаются сообразно притяжению, которое выражается правильной кристаллической формой выделяющихся тел, ограниченной несколькими плоскостями, наклоненными под известными углами. Форма эта служит одним из главных признаков для различия тел.

Растворимостью пользуются также для отделения одного тела от другого. Для этого смесь нерастворимого и растворимого тела

переводят в раствор, в котором получится только второе, которое потом и выделяют в виде кристаллов. Для кристаллизации существует также другой способ — испарение: раствор твердого тела в воде нагревают, вода испаряется, а тело остается в растворе; наконец, вода не в состоянии будет удерживать растворенного тела, вследствие чего часть его выделяется в виде кристаллов. Таким же способом извлекают соль из морской воды.

ЛЕКЦИЯ VII

Вода растворяет не только твердые, но и жидкие и газообразные тела. Количество газов, могущих раствориться в 1 объеме воды, изменяется с природою газа, с температурою и давлением. Так, 1 объем воды растворяет 0.02 [объема] водорода, 0.04 кислорода, 1.31 азота и 1.80 углекислого газа. Но все эти газы растворимы в воде в небольших количествах, так как, вследствие их легкости, веса их, растворяющиеся в воде, весьма малы.

К газам, растворяющимся в больших количествах, принадлежат: сернистый газ, выделяющийся при горении серы, и, в особенности, аммиачный газ, с сильным запахом, водный раствор которого известен под названием нашатырного спирта. Едкие свойства его позволяют применять его в медицине, в мазях. Один объем воды растворяет при обыкновенных условиях около 800 объемов аммиачного газа, а при низших температурах, например при 0°, около 1000 объемов. Вследствие легкости этого газа, на 100 частей воды приходится его около 70—80 частей. Растворимость его в воде очень легко наблюдать. Для этого берут цилиндр, наполненный аммиачным газом, и ставят его в ртутную ванну. Если впустить в цилиндр при помощи пипетки воды, то ртуть станет подниматься, так как вода растворяет аммиачный газ. Если столб поднимаемой ртути невелик и количество воды достаточно для растворения газа, то весь газ поглотится водой.

Изменения в растворимости газов определяются следующими тремя правилами: 1) газы, легко сгущаемые в жидкости (при

охлаждении и сжатии), более растворимы, чем постоянные, не сгущаемые. Это ясно из того, что растворение газа есть своего рода превращение в жидкость, сопровождаемое выделением тепла, вследствие чего газы, легче других превращающиеся в жидкость, и легче растворяются; 2) с увеличением давления количество газа, растворяющегося в данном объеме воды, увеличивается во столько же раз, во сколько увеличивается самое давление. Законом этим объясняются многие явления. Так, многие минеральные источники насыщаются под землею углекислым газом под атмосферным давлением, увеличенным давлением столба воды, находящегося над той точкой, где происходит растворение, так что количество растворенного газа увеличивается во столько раз, во сколько увеличивается давление. При выходе воды на поверхность земли количество газа, могущего оставаться в ней растворенным, при обыкновенном атмосферном давлении будет уменьшено во столько раз, во сколько давление это меньше того, под которым происходило растворение, вследствие чего вода эта кипит и пенится, выделяя избыток растворенного в ней газа. Этим же углекислым газом насыщаются, под давлением, вина и кипучие воды. Они содержат газ, пока находятся в плотно закупоренных сосудах, причем газ этот, скопляясь в небольшом пространстве сосуда, увеличивает давление. Когда же, при открытии пробки, жидкость приходит в соприкосновение с воздухом, имеющим меньшее давление, то часть газа, не могущая оставаться в растворе при меньшем давлении, выделяется с шипением в виде пены. Очевидное следствие этого закона то, что газ, растворенный в воде, выделяется из нее в безвоздушном пространстве. 3) С возвышением температуры растворимость газа уменьшается вследствие увеличения давления газа, растворенного в жидкости, так что большее его количество стремится удалиться из раствора. Но, несмотря на это, растворимость газов все-таки не уничтожается, даже при температуре кипения, хотя кипячением и можно выделить всякий газ [из] раствора.

Все, до сих пор сказанное о законах растворимости, относится к тому случаю, когда один, растворяющийся, газ приведен в при-

косновение с водою или другою жидкостью. Если же возьмем смесь газов, то заметим явления другого рода, которые объясняются так называемым законом частного, или парциального давления. Закон этот состоит в том, что растворимость газов, находящихся в смеси с другими, происходит под влиянием не всего того давления, которое имеет газовая смесь, но под влиянием только той его части, которая приходится на данный газ в смеси. Так, если бы взять воздух, состоящий главным образом из кислорода, составляющего по объему $\frac{1}{5}$ его часть, и азота, входящего в состав воздуха в количестве $\frac{4}{5}$ частей по объему же, выделить из него весь газ азот, то давление кислорода было бы в 5 раз менее давления атмосферного воздуха, следовательно, растворение кислорода из воздуха по удалении азота будет таково, как будто давление кислорода в 5 раз менее атмосферного, т. е. газа этого из воздуха растворяется при обыкновенной температуре и давлении в 5 раз менее, нежели из чистого кислорода. Но в то же время из воздуха растворяется также и азот, и растворимость его такова, как будто давление азота равно $\frac{4}{5}$ атмосферного давления.

Причина закона парциального давления весьма понятна, если представить себе, что растворение газа зависит от движения частиц его, ударяющихся о поверхность жидкости и тем производящих давление. Ударяясь о поверхность жидкости, часть газа входит в самую жидкость и удерживается в ней до тех пор, пока другие газовые частицы ударяют об жидкость, давят на нее, как говорят. Если увеличить давление, то объем газа уменьшается, число же частиц в данном объеме увеличивается во столько раз, во сколько увеличилось давление, а следовательно, число ударов, производимых газом на поверхность жидкости, увеличивается во столько же раз. Если же [к] этому газу при том же давлении подмешать какого-либо другого газа, то, следовательно, число частиц первого газа, ударяющихся в известное время о поверхность жидкости, будет уменьшено во столько раз, во сколько

этот газ разбавлен другим, посторонним. Значение разбавления другим газом равнозначуще уменьшению [давления или увеличению объема], так как и в том, и в другом случае число частиц, ударяющихся о поверхность жидкости, уменьшается одинаково.

Закон парциального давления объясняет многие явления, замечаемые над растворами газов. Так, кипячением газового раствора, так же как и помещением его под колокол воздушного насоса, можно выделить весь газ из раствора. Выделение это происходит от того, что при кипячении на поверхности жидкости образуется пар, обладающий свойствами газа; следовательно, так как парциальное давление газа в атмосфере паров ничтожно, то в растворе и останется весьма мало газа. Под колоколом же воздушного насоса газ выделяется потому, что частицы нерастворенного газа не ударяют уже более об жидкость, не растворяются в ней, а бывшие в растворе по упругости своей выходят из жидкости.

Из всего вышесказанного видно, что при образовании растворов — как из твердых, так и из газообразных тел, — происходят весьма сложные явления. Такого рода химические соединения, как растворы, отличаются от других малой прочностью и принадлежат к числу неопределенных химических соединений. Так, если к водяному раствору какой-нибудь соли прибавить воды, то все-таки раствор получится совершенно однородный, так как растворенное тело рассеивается во всей жидкости совершенно равномерно, чего вовсе не замечается в других соединениях. Например, к окиси ртути нельзя прибавить ни ртути, ни кислорода в желаемом количестве, так как для них существует определенное отношение, нарушить которое нельзя.

Следовательно, между неопределенными и определенными химическими соединениями существует та разница, что в первом случае можно увеличивать количество по крайней мере одной из составных частей, тогда как во втором это положительно невозможно. Но тем не менее различие между ними не абсолютное, а только относительное, выражающееся отчасти тем, например, что из раствора легко выделить всю воду простым высушиванием,

тогда как из некоторых определенных химических соединений нельзя выделить воды даже накаливанием, хотя и бывают случаи, что химически соединенная вода выделяется весьма легко, что составляет последовательный незаметный переход от явлений одного рода к явлениям другого рода. Когда соль или какое-либо другое растворимое вещество выделяется при испарении или охлаждении из раствора в кристаллическом виде, тогда очень часто часть воды удерживается выделяющимся веществом, и образующиеся кристаллы содержат, кроме растворенного тела, еще воду. Такая вода называется кристаллизационной.

Но не всякое растворенное вещество вступает в соединение с кристаллизационной водой. Так, нашатырь и селитра выделяют кристаллы, не содержащие этой воды, тогда как сода, глауберова соль, горькие квасцы выделяются из растворов с содержанием этой воды. Существование этой воды легко доказать тем, что при нагревании она легко выделяется, а в некоторых случаях — даже и без нагревания. Таковы, например, кристаллы соды, которые, будучи выделены из водяного раствора, совершенно прозрачны, но, выставленные на воздух, теряют с поверхности часть своей кристаллизационной воды, вследствие чего лишаются прозрачности и своего кристаллического вида, хотя и сохраняют первоначальную кристаллическую форму. Такой процесс выделения воды при обыкновенной температуре называется выветриванием кристаллов.

Но степень связи между кристаллизационной водой и различными телами весьма различна: так, сода, как мы видели, легко ее теряет; другие же тела как, например, хлористый кальций, напротив того, притягивают водяные пары из воздуха, поглощают их и увеличиваются в весе. Этим пользуются для сушения газов, а также для узнания степени влажности воздуха. С этой целью хлористый кальций, но не в сплавленном, а в простом состоянии, кладут в аппараты, которые и взвешивают; затем пропускают чрез них определенное количество воздуха и снова взвешивают, прибыль в весе и покажет содержание водяных паров в воздухе.

Та же сода, о которой мы уже говорили, представляет одно еще довольно замечательное явление. В обыкновенном виде плавится она только при высокой температуре, в соединении же с кристаллизационной водой плавится уже при 30—40° и тотчас по сплавлении чрезвычайно легко ее теряет. Связь между телом и водой уже нарушилась, но все-таки строгой границы между соединением и образовавшимся раствором не существует, так как то же самое тело перешло в раствор. Разница только в том, что раствор этот можно равномерно разбавить водой, тогда как в кристаллы соды можно ввести только определенное количество воды. Следовательно, в твердом состоянии кристаллы эти представляют определенное химическое соединение, тогда как в расплавленном обладают всеми свойствами растворов, т. е. неопределенных химических соединений.

ЛЕКЦИИ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЛЕКЦИЯ VI

Я пропускаю многие стороны химической статики и прямо перейду от статики химических элементов как наиболее простых форм химического понимания к статике самой сложнейшей формы химического соединения, а именно к растворам или, вообще говоря, к неопределенным химическим соединениям. Они занимают в настоящее время внимание самых первоклассных ученых нашего времени, потому что вопросы, сюда относящиеся, как мы увидим, представляются еще во многих отношениях неясными, и между тем всякий знает, что, вступая в лабораторию, рассматривая явления, совершающиеся в организмах и в мертвой природе, мы всегда встречаем растворы.

Раствор есть обычный способ химического воздействия, так что прямой практический интерес виден ясно с давних пор в изучении этого предмета. Алхимики формулировали это, как в то время принято было в обычай формулировать краткими афоризмами известную совокупность мнений. Они формулировали так: corpora non agunt nisi soluta, т. е. тела не действуют пока не разжижены. Ведь растворение есть разжижение, а интерес [к] растворам был громаднейший. Он, однако, исчез и долго пропадал вследствие одного недоразумения, которое господствовало чрезвычайно долго в среде химиков и вообще натуралистов и которое еще продолжает господствовать у многих ученых и в настоящее время, а именно считают нередко, что растворы

суть механическое сопоставление или проникновение одного вещества другим. Подобно тому как два газа, всякие два газа, проникают друг друга, смешиваясь между собой во всех пропорциях, можно представить, что и жидкости как бы проникают друг друга, образуя раствор. Но такое представление не отвечает действительности, и есть предвзятое мнение, с которым бороться очень легко, но которое пребывает, живет по той причине, что нужно сказать, что еще истина в целом виде и в крупных результатах по отношению к растворам не достигнута, а потому, можно сказать, всякий и представляет это как ему хочется. В настоящее время стало очевидным, что такое механическое представление о растворах не отвечает природе дела, поэтому и занялись растворами.

Вот в понимание этих исследований я и хочу ввести вас, тем более, что растворы представляют совершенно особую сферу изучения, такую, можно сказать, которая доступна каждому. Для изучения определенных химических соединений, особенно таких, которые требуют для хода своего образования высокой температуры или развивают газы, требуется масса приспособлений очень сложных, и, можно сказать, возможность заниматься не легка, тогда как растворы образуются чрезвычайно легко, идут тихо, спокойно, без всяких нарушений обычных условий, и изучение их в силу этого доступно каждому. Малого количества вещества достаточно для того, чтобы получить множество разнообразных данных.

Обращу же ваше внимание на то обстоятельство, что долгое время изучение растворов было обходимо по той причине, что здесь не выставляется чего-нибудь резкого. Ваша мысль всегда интересуется главным образом такими событиями природы, в которых есть нечто резкое, ясное, крупное, а здесь нет ничего выдающегося. Развитие химической силы в ходе соединения водорода с кислородом или хлором громадно; оно выражается в огромном развитии тепла, здесь же развитие химической силы слабо. Мысли сперва всегда кажется, что на крупном всегда легче можно заметить сущность дела и выразить ее; но по мере озна-

комления с этим крупным, выдающимся, переходят во всех областях человеческого понимания к тому, что должны, наконец, признать, что корень изучения в этих слабых проявлениях силы, в этих спокойных явлениях. И я вполне убежден, что (когда уже отношения крупных химических явлений изучены) будущее развития химии больше зависит от изучения слабо протекающих химических реакций, характерным пределом которых служат растворы, и изучение их отразится на судьбе всей химии.

Оно и понятно при следующем обстоятельстве: результат современного направления химии так или иначе связан с атомистическим представлением о строении вещества, с законом кратных отношений и постоянства состава, а эти законы тут не применимы. При образовании растворов одного из участвующих здесь веществ, именно растворителя, всегда можно прибавить или убавить в однородное целое, но, очевидно, что здесь ни закон постоянства, ни закон кратных отношений не применимы и, следовательно, мы имеем здесь хотя явную химическую сторону предмета (из двух получается одно целое, однородное, следовательно, происходит акт химического соединения), но не подчиняющуюся этим двум законам: постоянства состава и кратных отношений, которые представляют исходный пункт. Изучение растворов надо изменить или усовершенствовать в другую сторону, потому что, если существуют несомненные факты постоянства состава и кратных отношений, то, с другой стороны, существуют, на каждом шагу встречаются явления, где эти законы неприменимы, где опровергается другая сторона предмета. Но мы увидим, что тут существует мировая [связь]. Я думаю, распространение изучения растворов поведет ко многим сторонам усовершенствования и общих частей химии. Останавливаясь на растворах я имею в виду, что по крайней мере некоторые из вас найдут время и возможность отдать этому предмету часть своего времени, тем более, что этот предмет доступен каждому, можно сказать, с большой легкостью.

Прежде чем входить в подробности и систематическое описание растворов и в изложение исторических данных, с которыми

необходимо познакомиться, чтобы понять задачи, наиболее интересные и важные, я предварительно укажу на тот способ суждения, при помощи которого чрезвычайно легко убедиться в том, что при образовании растворов действует особая сила, не механическая, не физическая, а особого рода химическая, которая характеризуется тем, что влечет разнородное к воздействию, именно такая сила проявляется в самом деле в образовании растворов. Это не сразу видно и не сразу вполне удобопонятно и в сущности как будто бы противно тому, что можно себе представить сперва, тем более, что масло растворяет масло, ртуть растворяет металлы, вода — соли и вещества солеподобные, как будто бы подобное растворяет подобное. Оно в самом деле так и есть, но тем не менее не подлежит сомнению, что в растворах проявляется сила химического рода или сорта, которая проявляется между разнородными веществами.

Способ, которым можно в этом убедиться, состоит в динамической стороне. Я говорю о статике, но привожу динамическое доказательство, потому что оно убедительнее всего; существует и сумма статических доказательств, и мы будем к ним возвращаться, но самое, можно сказать, сильное, ясное, убедительное и несомненное есть доказательство чисто динамическое, а именно потому, что о силе можно получить суждение в движениях. Сила есть все то, что движение производит, или видоизменяет его или направление силы, или изменяет напряжение движения. Следовательно, в движении можно получить понятие о силе, а у нас вопрос в том, механическое ли сопоставление или воздействие химического сорта существует в образующемся растворе.

Вот какие динамические опыты, чрезвычайно простые в этом отношении, делались преимущественно двумя лицами, а именно Гей-Люссаком и в начале этого столетия английским ученым Гремом, которому наука обязана и другими важными [исследованиями], а затем повторялись эти опыты многими. Представим себе условия постоянной температуры, которые будут пребывать [все время]. Когда вопрос рассматривается геометрически или в абстракте, то легко сказать: примем постоянную температуру; но не так

легко это сделать на опыте, когда дело идет не о 50 минутах, а о днях и месяцах, удержать температуру очень трудно, и только в особенно благоприятных случаях оказывается такая возможность.

В этом отношении исторически примечательны парижские катакомбы или подвалы, в особенности в Латинском квартале; в парижской обсерватории имеются знаменитые подвалы или катакомбы, которые для множества опытов постоянно применялись. Для того, чтобы и с этой стороны дело было понятно, заметим только то, что Париж выстроен из камня, который вырыт снизу, почему и образовались пустоты. Катакомбы эти укреплены, чтобы не повторялись провалы. В старину постройки в Париже делались исключительно из камня, добытого снизу, оттого и образовались подвалы, которые затем были соединены в систему катакомб, а в некоторых местах, как в обсерватории, оставлены самостоятельно. Здесь имеются глубокие подвалы, а идя в глубину, как вы, вероятно, знаете из курса геологии и физической географии, мы встречаем сначала слои, представляющие переменную температуру, зависящую от влияния солнца, далее переходим в слои, температуры которых менее и менее зависят от температуры [поверхности]. Если амплитуда колебаний температуры на воздухе будет 20 или 30°, то на глубине аршина или двух она уменьшается, а на глубине 2 саженей она равна 0°, а на глубине 5 или 6 саженей амплитуда дневных и месячных изменений не существует, так что температура здесь зависит от температуры земного ядра, потому что [снаружи] земля все-таки охлаждается, внизу она более тепла, и повышение температуры весьма значительно при углублении. Следовательно, явление температуры земного ядра выступает, и вследствие этого изменения температуры и нет. Конечно, если бы была тяга воздуха, то тогда бы постоянства температуры было бы трудно достигнуть, но там ради этих опытных целей устроено преграждение, чтобы не было тяги воздуха.

В других случаях, когда нужна постоянная температура, пользуются другими приспособлениями; так, есть для установки нормальной меры весов комната, окруженная водою, с двойными

стенками, для того, чтобы можно было регулировать температуру воды и иметь постоянную температуру. В этих вышеуказанных условиях есть возможность достигать постоянной температуры.

Это очень важно для того необыкновенно простого опыта, который я сейчас опишу и который ясно показывает химизм растворов, потому что только при этом условии результат опыта будет представляться в самом деле объяснимым. Если же температура будет изменяться, то ведь во всякой жидкости при изменении температуры, как легко убедиться, совершается течение, или струи воды восходят и нисходят. Это легко заметить. Краевич это делает, например, так: он посыпает на поверхность нагреваемой жидкости, например воды, красящего вещества; образуются струйки, которые видны в прозрачной жидкости, и если видно движение, то оно отражается на окрашенных струйках, остающихся за падающей краской. Если же движение будет зависеть от перемены температуры, то оно будет усложнять явление, в котором надобно, чтобы весь результат остался, чтобы все движение происходило от действия сил, телам принадлежащих.

Нальем высокий цилиндр водою, в этот цилиндр опустим воронку до дна и нальем насыщенный раствор поваренной соли, который представляет довольно значительную плотность и поэтому ляжет на дно воды. Вопрос будет состоять в следующем: если есть сила, растворы производящая, то будет проникновение в противность тяжести. Ведь тяжесть заставляет раствор падать на дно вследствие плотности, и если раствор есть механическое проникновение, то никакого повода нет более тяжелому телу распространяться в легкой среде; вот основная сторона вопроса. И опыт показывает, что, если нет никакой перемены температуры, все-таки распространение происходит, и в конце концов получается во всем сосуде совершенно однородный раствор. Этого быть не может иначе, как вследствие того, что существует притяжение между водой и солью. Эта масса воды притягивает к себе соль. Не будь здесь этого притяжения, вследствие чего подымалась бы соль и вследствие чего бы распространилась во всей массе однородно? Но это про-

никновение, этот акт воздействия образуется силою сравнительно слабою, а потому происходит медленно.

Все это явление, называемое диффузией, и составляет динамическую сторону растворов. Оно интересно и может быть нам нужно в статике для того, чтобы применить химизм растворов; кроме диффузии, из множества других сторон мы видим химизм растворов. Главное свойство, вам уже известное, составляет насыщение, т. е. предел соединения. Каждому известно, что́ такое насыщение, и здесь уже видно, что, как в ходе химических явлений, от свойств действующего тела зависит результат явления. В особенности же химизм растворов при первоначальном знакомстве очевиден из того, как различно относятся к явлению растворения различные па̀ры тел. Во всех отношениях у каждой па̀ры своеобразное различие. Я остановлюсь на одной, особенно легко уловимой стороне предмета: если бы растворение представляло механическое проникновение одного вещества другим, то оно было бы подобно происхождению эмульсии, которая есть не раствор, а смесь; миндальное молоко, например, заключает в себе миндальное масло в виде крупинок. Ведь это не раствор, всякий видит, что это совсем иное физико-химическое распределение вещества.

В растворе, если бы он представлял такие же свойства, было бы очевидно, что его плотность и уд. вес зависели бы от следующих только трех данных: от плотности растворяющей жидкости, от плотности и уд. веса растворенного тела и от относительной пропорции того и другого. Если мы обозначим через d плотность воды, через D плотность растворенного тела и через p пропорцию в растворе растворенного тела, то, следовательно, пропорция воды $= 100 - p$, и уд. вес раствора определился бы простым образом. Если бы это было механическое проникновение, то сжатия бы не было, проникновение вело бы к сопоставлению растворимого вещества и растворителя. Объем обратно пропорционален плотности; следовательно, объем [раствора был бы равен объему] воды $= \frac{100 - p}{d} + \frac{p}{D}$, [равному] объему растворенного тела. Это была бы сумма объемов растворителя и растворенного тела, кото-

рая была бы равна объему происходящего раствора. Если бы не было сжатия, то объем раствора равнялся бы его весу, деленному на уд. вес раствора. Следовательно, достаточно бы было этих трех данных: плотности растворителя, плотности растворимого тела и относительной пропорции того и другого, чтобы знать уд. вес раствора.

Никогда этого не бывает, ни один хорошо изученный раствор в совокупности своих данных не представляет этого, т. е. здесь принимает участие особая сила, которая есть не что иное, как сила химическая; она-то и видоизменяет уд. вес и делает его обыкновенно гораздо бо́льшим. Если, как и a priori можно сказать, существует притяжение, то происходит сжатие, почему и уд. вес бывает больше, но не всегда сжатие бывает, а иногда происходит и расширение.

ЛЕКЦИЯ VII

Так как общие сведения о растворах, конечно, у вас имеются, то я не буду их вам сообщать и прямо перейду к способам изучения растворов, из которых изберу один. Но предварительно считаю не излишним сказать, что такое раствор.

Хотя определения в науке имеют малое существенное значение, их делали прежде гораздо чаще и искуснее, чем в настоящее время и чем должно делать для понимания дела, тем не менее определение растворов в настоящее время, при современных научных сведениях о природе растворов представляется делом необходимым для того, чтобы не смешивать их с другими близкими и соседними химическими отношениями или составами. Растворы прежде всего надо назвать жидкостями. Если то же самое вещество, если та же сумма веществ, которая образует растворы, находится в твердом или парообразном состояниях, никто не назовет этого соединения раствором [23]. Растворы суть жидкости, и если они переходят целиком в парообразное состояние, то называются определенными химическими соединениями [24]. Так, например, некоторые растворы соляной, азотной и других [кислот], переходят в пар, т. е. перегоняются; они, правда, при этом разлагаются, но разлагаются так же, как, например, нашатырь или серная кислота, потому что они в приемнике опять соединяются. Точно так же растворы, которые переходят в твердое состояние целиком, не выделяя из себя льда, не называются растворами, а составляют в самом деле определенные химические соединения. Достаточно в этом отношении упомянуть соединения с кристаллизационной водой, из которых многие, например глауберовая соль, квасцы

и др., способны плавиться, что и называется плавлением в кристаллизационной воде. Но так как соединения с кристаллизационной водой суть определенные соединения, то, очевидно, что такое расплавленное тело не будет раствор, а жидкое состояние определенного химического соединения.

Если мы возьмем любой раствор, скажем, водяной, все равно спиртовой или бензольный, и станем охлаждать, то оказывается то, что замечается и во множестве других случаев, что температура кристаллизации жидкости понизилась. При 0° водяные растворы уже не застывают; они застывают только при низшей температуре, подобно тому, как сплавы, например серебро с свинцом, застывают при температурах низших, чем в отдельности свинец или серебро, т. е. температура плавления для растворов получается не средняя или промежуточная между температурами плавления тела растворимого и растворителя, а некоторая низшая, притом, если раствор слаб, т. е. много воды, то он выделяет кристаллы льда [25].

Далее, при рассмотрении динамики растворов, я коснусь всей важности этого явления не только для определения природы растроров, но даже и для определения частичного веса. Исследования Рюдорфа и Рауля указали на прямую зависимость температур выделения льда из растворов не только от содержания растворенного вещества, но и от частичных весов тел, в растворе находящихся. Переходя к обычным в природе фактам, припомним, что морская вода, застывая, дает пресный лед; плавающие горы также состоят из пресного льда; в то время, когда в морской воде и в полярных странах образуется лед в больших количествах, тогда температура этой воды ниже 0°, вследствие содержания поваренной соли. Если мы будем увеличивать содержание поваренной соли, температура будет понижаться, но, если будем все более и более увеличивать содержание соли, [а] это можно сделать тоже холодом, вынимая лед, то мы дойдем, например в поваренной соли, до того, что образуется соединение с кристаллизационной водой. Поваренной соли соединяется 1 пай с 2 паями воды. Но это не есть определенное соединение, которое

переходит в жидкое и твердое состояние, в расплавленном состоянии оно распадается. Но речь идет о том, что если мы после этого дойдем до раствора поваренной соли не при обыкновенных условиях, а на холоду, именно при —23° по Цельзию, то получим определенный раствор поваренной соли, застывающий целиком, и непосредственные наблюдения мне показали, что при этом образуется определенное химическое соединение и что оно целиком переходит в твердое и жидкое состояние. Если взять сконцентрированный раствор поваренной соли, концентрация которого сейчас выразится формулой $NaCl10H^2O$, застудить его при —23°, затем дать расплавиться, то крепость его в расплавленном виде и в твердом получится та же самая, т. е. тело переходит целиком из одного состояния в другое. Точно так же Гутри и другие показали, что и в других случаях образуются подобные растворы, которые имеют определенное содержание веществ. Для поваренной соли это есть не что иное, как определенное химическое соединение, содержащее $NaCl + 10H^2O$, не что иное, как определенное химическое соединение в расплавленном состоянии, но в то же время и раствор.

Только тогда, когда он дает криогидрат, только тогда это не будет по той номенклатуре, которой теперь держатся, раствором. Я оттого на этих сторонах останавливаюсь, чтобы ясно было видно, как много представляется ясных переходов между истинными растворами и настоящими определенными химическими соединениями, потому что основная идея, которую я хочу в вас поселить, есть та, что растворы не суть механически составленные тела, а истинные химические соединения. Итак, растворы прежде всего суть жидкости, не газы, не пары, а жидкости. Но этим определяется только одна сторона дела. Растворы суть жидкости такие, в которых по крайней мере одно (а бывает два или несколько) из составных веществ — жидкость при образовании раствора. Это очень важное обстоятельство. Если скажем, например, натрий с калием оба — тела твердые при обыкновенной температуре, плавящиеся все же при температуре, ну, там 60—70° Ц, но они образуют сплав, который жидок при обыкновенной

температуре. Нельзя сказать, что такой сплав есть раствор натрия в калии, потому что ни калий, ни натрий при той температуре не составляют жидкости, следовательно, и этот разряд тел изъемлется из круга понятий о растворах.

Подобные случаи являются на каждом шагу, и всякий знает, что некоторые сплавы, например содержащие сурьму, висмут, олово, свинец, цинк (металлы сравнительно трудноплавкие при 200—300°), дают многие сплавы, так называемые легкоплавкие, которые при 100° становятся жидкостями, и даже есть сплавы Розе и др., которые жидки при 70—80°. Здесь явление такого же рода, как при калии и натрии, и это весьма сложный случай образования сложного вещества, но тем не менее эти сплавы никто не называет растворами, потому что естественное состояние растворов есть жидкое, а не твердое. Напротив, натрий, растворенный в ртути, или серебро в ртути при малом содержании металлов представляют жидкость, подобную ртути, и всякий назовет это раствором, тогда как натрий с той же ртутью способен образовать твердое тело; если натрия будет содержаться около 4%, то получится тело твердое, и никто не назовет это вещество раствором.

Итак, растворы суть жидкости, образованные из таких веществ, из которых по крайней мере одно есть жидкость само по себе, и этого жидкого тела можно прибавлять неопределенно большое количество, а покуда нет насыщения, то и убавлять; оно называется растворителем. После прибавления любого количества растворителя, естественно, само по себе, с большею или меньшею быстротою, наступает совершенная равномерность. Если мы возьмем какой-нибудь раствор, насыщенный или нет, то к нему всегда есть возможность прибавить растворителя; например к водному раствору всегда можно прибавить воды, и это характеризует растворы как случаи неопределенных химических соединений.

Неопределенные химические соединения составляют [частое] явление [среди] всех химических соединений, являющихся в природе. К этому классу химических соединений принадлежит, кроме растворов, целая сумма других, столь же важных и столь же часто встречающихся на наших глазах явлений или отношений.

Так, например, твердая земная кора составлена из кремнеземистых соединений, в которых, если мы их станем непосредственно анализировать, не найдется определенных химических пропорций, свойственных определенным химическим соединениям. В твердых горных породах всегда находятся изоморфные подмеси, например часть калия, часть натрия, часть глинозема, часть окиси железа, и все в неопределенных отношениях, т. е. с видоизменением весового отношения, так что здесь является неопределенное химическое соединение. Достаточно упомянуть о сплавах, которые, как всякий знает, представляют обыкновенный случай применения металла в практике, потому что практика не может пользоваться чистыми металлами, не только потому, что их добывание очень трудно, но и потому, что свойства их не подходят к практическим применениям. Так, медь сама по себе мягка и быстро тускнеет на воздухе, поэтому употребляется ее сплав с оловом или с цинком, представляющий тоже неопределенное химическое соединение; такие случаи встречаются на каждом шагу.

Перехожу теперь к истинным определенно химическим отношениям. Если сплавить олово с медью и заставить их остывать, они располагаются в слои и всегда выделяют в большем или меньшем количестве определенный сплав олова с медью, а в некоторых случаях они очень хорошо кристаллизуются и представляют вещества с некоторыми [определенными] свойствами, как показали исследования американца Кука над сплавами, заключающими цинк. Так что растворы являются случаем неопределенных химических соединений, и если мы будем рассматривать этот случай неопределенных химических соединений, то будем иметь в виду, можно сказать, не индивидуальную сторону, а совокупность признаков класса соединений, называемых неопределенными химическими соединениями. Важность их в смысле химических отношений понятна. Происходят растворы легко, встречаются на каждом шагу, а между тем не подчиняются основным требованиям атомического состава, который характеризует определенные химические соединения, и где понятно, как из двух тел образуется новая частица с новыми свойствами и новыми отношениями. Здесь надо

что-нибудь одно: или изменить атомическое представление, или так или иначе уразуметь причину возможности существования неопределенных химических соединений рядом с определенными химическими соединениями. Тут переход постепенный.

Я упомянул об определенных химических соединениях и нарочно указываю на них для того именно, чтобы указать, что действительно законы, определяющие происхождение определенных химических соединений и неопределенных, совсем одни и те же, и в сущности нельзя коренного истинного различия здесь видеть. Если можно определить растворы как механические смеси, то только вследствие того, что не распространены обобщения, сведения о неопределенных химических соединениях, хотя, нужно думать, весьма скоро будут распространены. Я далее скажу, как сделать эти обобщения, но прежде еще закончу определение растворов.

Итак, раствор есть жидкость, содержащая некоторую жидкость, которую можно прибавлять в любом количестве к раствору, не нарушая его однородности, и если производится разбавление раствора, то оно наступает равномерно, само по себе, в силу тех химических сил, которые определяют раствор. Здесь, следовательно, подразумевается сила диффузии, которая составляет ясный процесс химических растворов. С какой же стороны можно изучать растворы? Я буду говорить только о растворах, не касаясь других неопределенных соединений; лучше немногое знать, но концентрированное, чем бросаться в ширину и только узнать общие стороны предмета. Как же можно изучать растворы, с каких сторон? — Как всякие химические соединения: со стороны статической и динамической. Здесь это различие совершенно ясно и может быть полезно и в других случаях химических соединений. Изучение статики будет именно такое, в котором раствор берется как образованный: не случай его образования или разложения, не случай химического в нем превращения, а случай, когда он остается тем, чем был. Изучение динамики раствора будет такое, где раствор или образуется, или распадается.

Упомяну некоторые отделы изучения, чтобы было яснее, в чем дело. Выделение тепла при образовании растворов есть не что

иное, как наблюдение над количеством выделяющегося тепла, развивающегося в момент образования раствора; следовательно, это динамическая сторона. Точно так же насыщение растворов, изучение растворимости, т. е. весового количества вещества, нужного для насыщения, есть, конечно, сторона динамическая, потому что, если мы возьмем насыщенный и ненасыщенный растворы, — никакого различия внешнего не будет. Различие можно заметить тогда, когда мы прибавим растворимого вещества и станем наблюдать, где оно будет переходить в раствор и где не будет, следовательно, очевидно, что насыщение относится к динамической стороне; точно так же кристаллизация, выделение паров относятся к стороне динамической. Соль ведь не имеет паров, а вода имеет, а изучение изменения упругости паров, точно так же, как температуры образования льда в растворах, относится к стороне динамической, как и многие другие. Статическая сторона растворов будет также понятна от определения уд. веса, показателя преломления, отношения оптической вращательной способности у сахарных растворов и вообще отношения к свойствам растворов тех веществ, которые их образуют и составляют статическую сторону предметов. Но статика в химическом смысле не есть неподвижность в подлинном смысле, а есть только относительная статика, т. е. отсутствие химического изменения.

Далее я изложу в нескольких [словах] некоторые сведения из статики растворов. Но если мы станем распределять и разбивать все свойства растворов, то можно сказать, что в общности этой потеряем нить понимания, поэтому я ограничусь только одной стороной понимания, которая наиболее доступна и наиболее разрабатывалась, а также имеет огромное практическое значение, да и в теоретическом смысле представляет наиболее расследованную сторону предмета, а именно, об изменении плотности или уд. веса раствора, в зависимости от отношений в составе и пропорции, здесь существующих.

Но если я буду останавливаться над этим предметом, то вовсе не ввиду того, что этот предмет может исчерпать всю природу растворов. Никакому сомнению не подлежит, что изучение всякого

предмета может быть названо сколько-нибудь полным и совершенным только тогда, когда он будет с разнообразных сторон рассмотрен, т. е. когда я приведу различные динамические и статические данные, поэтому, рассматривая уд. вес растворов, я буду, по возможности часто, переходить к другим сторонам растворов, т. е. показывать то, что при изучении естествознания [про]является, а именно, что все отношения и свойства находятся во взаимной связи, а не в разрозненности, которая в людях иногда встречается. В природе натура явлений гораздо цельнее и последовательнее и совершенно ясна связь всех отношений, статических и динамических, так что изучение одной стороны ведет к разрешению других сторон.

Но так как я имею в виду то обстоятельство, что изучение растворов удобно, что оно может быть производимо во множестве случаев даже без помощи лаборатории и больших химических учреждений, то я здесь, хотя в немногих словах, остановлюсь на методике предмета, т. е. над способами наблюдений, для того чтобы при тех сведениях, которые имеются из физики, и при тех упражнениях в физике, которые вы производите, получилась возможность внести каждому лицу в запас данных, нужных для изучения предмета, совокупность новых наблюдений, потому что здесь, как можно будет видеть из дальнейшего изложения, на каждом шагу встретится масса таких вопросов, для разрешения которых нужен ряд наблюдений, требующих аккуратности, внимательности, но не каких-либо дорогих приборов, дорогих приспособлений, так что каждый у себя дома может вести наблюдения этого рода, израсходовав на приборы самую незначительную сумму. Рублей 10—15 достаточно, чтобы приобрести весы, при помощи которых можно определить уд. вес с точностью, необходимой для решения некоторых вопросов, не решенных потому, что не собрано достаточно данных. Оттого-то я и хочу сказать о методах наблюдений, что уд. вес считается самой простой работой, наблюдаемой волчком, так что это явление считается обыкновенно столь пустячным, что не требуется внимательно отнестись к собиранию данных этого рода, а между тем это не

так, и из-за этого пропадала масса наблюдений, уже сделанных, но недостаточно обставленных при производстве и по крайней мере при опытах; поэтому я и остановлюсь на методах, причем изберу только два способа определения уд. весов.

Не стану говорить о подробностях, которые вам известны из физики. Так, например, то, что волчки-ареометры неточны, потому что существует капиллярное притяжение около шейки, и оно заставляет неодинаково втягивать при разных составах жидкости, так что ареометр, отлично показывающий в жидкости одного рода, в другой показывает недостаточно хорошо, так что ареометр, назначенный для растворов соляной кислоты, не будет годиться для сахарных растворов, и наоборот, потому что капиллярность неодинакова; кроме этого, сохранить температуру в ареометре практически чрезвычайно трудно.

Здесь есть два метода, а именно: способ сосудов, или флаконов, и способ гидростатический. В сущности здесь нечего останавливаться, я характеризую только те данные, которые надо принять во внимание, изучая плотность растворов. Все равно, сосуд ли с узкой шейкой или флакон, все равно поправка в гидростатическом способе нужна: с одной стороны, мы имеем наружный объем, с другой — внутренний, хотя, во всяком случае, дело здесь идет об определенном объеме жидкости, в одном случае, непосредственно наполняющей, а в другом вытесненной, а так как потеря веса равна [весу вытесненной жидкости, то, следовательно, в гидростатическом определении всегда поправка наблюдается. Следовательно, поплавок или сосуд во всяком случае представляет определенный объем до известной черты, до которой он наполнен испытуемой жидкостью. Следовательно, нужно этот объем знать не только при определенной температуре, но и при различных других температурах, при которых совершается определение уд. веса. Эта температура — одна из важных сторон, очень часто опускается, и от этого $\frac{3}{4}$ данных должно отбросить, потому что нет ни достаточных температурных указаний или достаточных предосторожностей при принятии во внимание температур. Если сосуд или поплавок стеклянный, то можно сказать,

что мы имеем дело с кубическим расширением стекла, хорошо известным из действительных наблюдений. Но стекла представляют различные коэффициенты расширения, в особенности хрустальное, содержащее свинец, и калийное представляют довольно значительное различие (почти в $1\frac{1}{2}$ раза) в коэффициенте расширения. Поэтому нужно что-нибудь одно: или знать тот сорт стекла, из которого приготовлен сосуд, или поплавок, т. е. нужно знать физические свойства, анализ этого стекла или то, что определяет коэффициент расширения этого стекла или сосуда. Это сравнительно легко делается в флаконах, если флакон имеет значительный объем, если есть возможность взвесить ртуть в большом количестве, но, впрочем, ртуть можно взвешивать и по частям. Так что стоит наполнить ртутью при 0° флакон до черты, взвесить количество ртути и затем нагреть его до температуры обыкновенной или выше обыкновенной, до тех пределов температуры, в которых будет производиться определение уд. веса.

Так как коэффициент расширения ртути известен, следовательно, плотность будет известна при различных температурах, то при этом легко вывести коэффициент расширения сосуда по формуле из физики, так что я не буду останавливаться на этом, но упомяну о предосторожностях, которые здесь надо иметь в виду, а именно: если сосуд или флакон представляет тонкие стенки, то от наполнения ртутью объем его расширяется, и если у него дно выгнуто, подобно колбе с вытянутой шейкой, то при наполнении ртутью объем весьма значительно меняется, и легко можно убедиться в том, что величина эта весьма значительна, так что при таких условиях определять неудобно. Вот что надо делать: так как изменение формы происходит от давления столба ртути, наполняющей сосуд, то стоит только флакон погрузить в другой сосуд с ртутью, и тогда к атмосферному давлению будет прибавлена извне высота такого же столба ртути, и выпрямление дна не произойдет.

Я упомяну еще о том, что коэффициент расширения воды очень хорошо известен, так что водой можно пользоваться для опреде-

ления кубического коэффициента расширения стекла. При этом я укажу только в виде намека на то, что легко в приборе, имеющем узкую шейку, как это бывает в пикнометрах всякого рода, наблюдать температуру, при которой объем, помещающийся в флаконе, будет наименьший, и определить самый этот объем; затем еще легко наблюдать, при какой температуре объем воды, кажущийся в флаконе, равен тому объему кажущемуся, который занимает вода при 0°: стоит только заметить положение мениска воды при 0°, затем нагревать; объем будет уменьшаться, но наименьший будет не при 4° (температура наибольшей плотности воды), а при несколько большей температуре — около 6 или 7°, потому что плотность воды при нагревании до 4° увеличивается, а следовательно, объем ее уменьшается быстрее, чем увеличивается объем сосуда. Продолжая нагревание, мы найдем температуру, при которой объем воды будет равен объему, занимаемому водою при 0°. Этих данных для нахождения коэффициента расширения стекла совершенно достаточно. Но так как коэффициент этот с температурой изменяется, то только в том случае, если дело идет об определении изменения в четвертой децимали, можно ограничиться этими данными для нахождения коэффициента расширения стекла, из которого сделан флакон.

Что же касается до гидростатического взвешивания, то нужно узнать коэффициент изменения емкости того поплавка, который погружен сперва в воду, а потом в раствор. В этом отношении самый простейший способ определения коэффициента расширения стекла состоит в том, чтобы взвешивать поплавок в воде при различных температурах. Достаточно иметь эти числа, полученные при взвешивании, чтобы, имея таблицу расширения воды, узнать коэффициент расширения или изменения объема при разных температурах, а для того, чтобы сделать все эти переходы, нужно помнить еще одну элементарную формулу, а именно ту, о которой уже приходилось говорить и к которой придется еще возвращаться постоянно, а именно: $\frac{P}{s} = v$ — вес, деленный на плотность, равняется объему. Следовательно, если мы узнаем вес

поплавка и потерю веса поплавка в воде, то эта потеря будет отвечать весу равного объема воды, а из таблиц, которые заключают уд. веса воды при разных температурах, можно будет узнать объем, отвечающий этому весу. Я еще коснусь до практической стороны предмета, чтобы с следующего раза начать теоретическую сторону предмета.

Итак, первое, что нужно сделать, — это изучить объем сосуда или поплавка и его изменение с температурой; второе — изучить предварительно, это должно непременно помнить, всегда должно изучить ваши весы и гири, потому что погрешность в гирях может казаться погрешностью человека, и вследствие того часто делаются большие погрешности, что гири не сличены; затем термометры, потому что всякое показание уд. веса надо знать [к какой] температуре воды или жидкости [его отнести]. Обыкновенно принято две температуры писать в виде дроби: $\frac{t'}{t''}$; t' = температуре жидкости и t'' = температуре воды, к которой относится уд. вес. Например, такой-то уд. вес $\frac{10^\circ}{4^\circ}$, значит, жидкость при 10° отнесена к воде при 4°; вот это правильное отношение часто и не делается в исследованиях, тогда исследование пропало, потому что оно ничего [надежного] не может внести. Очевидно, что наблюдение должно быть составлено весьма ясно и определенно; термометр должен быть изучен, а затем надо иметь в виду еще сторону, из-за которой множество наблюдений пропадает, а именно: надо делать поправку на взвешивание в воздухе, она может быть сделана после окончания наблюдения, если только принято будет следующее замечание. Вес кубической меры воздуха изменяется, как вы знаете, с температурой, давлением и содержанием влаги, но он изменяется лишь постепенно, так что в течение одного дня в обычных условиях его изменение будет сравнительно мало, и нужно делать так, чтобы все данные, нужные для уд. веса, были сделаны друг за другом.

Тогда, когда это будет сделано, можно будет получить уд. вес, поправленный на взвешивание в воздухе, вовсе не зная той истинной плотности воздуха, которая была в деле, потому что

в обычных условиях плотность воздуха меняется мало, а потому при вычислении можно вводить некоторую среднюю поправку. В числитель войдет вес жидкости, а в знаменателе будет вес или объем воды, а так как раствор представляет плотность, сравнительно близкую к воде, то, следовательно, если поправка на взвешивание в воздухе окажет влияние на числитель, то та же поправка и для знаменателя, и вся поправка будет незначительная. Вот иное дело, если при взвешивании раствора воздух будет одной плотности, а при взвешивании воды — другой, тода поправка будет значительна, и тогда даже за третью децималь нельзя ручаться. Если же оба взвешивания будут следовать вскоре друг за другом, поправка будет применяться чрезвычайно легко, когда требуется точность уд. веса в четвертых десятичных: например, 0.9993 с точностью +0.0001 и —0.0001. Но если требуется точность в пятой децимали, тогда нужно поправку производить, можно сказать, в каждом взвешивании и надо наблюдать температуру, барометрическое давление и даже степень влажности.

ЛЕКЦИЯ VIII

Приступая к изложению той стороны истории растворов, которая существенно важна, — к известному химическому воздействию тел, находящихся в растворе, исследуемому при помощи изучения уд. весов растворов, я считаю необходимым предварительно сообщить две стороны предмета, а именно: грубую, так сказать, демонстрацию того, что в самом деле химизм имеет место при образовании растворов (это можно доказать при помощи уд. весов), и, с другой стороны, познакомиться с историей тех воззрений, при помощи которых предмет этот старались обобщить и постигнуть или понять. Легко можно видеть, что химизм действует при образовании растворов, из тех примеров, которые имеются уже в достаточном количестве, и когда, в противность механическому смешению, прибавка более легкого вещества не уменьшает уд. веса раствора, а увеличивает его.

В самом деле, если бы растворы представляли собой механическое смешение, этого не могло бы быть, и если даже мы представим себе, что имеется два рода молекул, уподобим их двум сортам зерен, например гороха и ржи, смешаем эти два рода молекул или зерен, то объем смеси, очевидно, не будет равен сумме объемов действующих веществ, потому что, вообразив молекулы шарообразными, мы в состоянии вместить в данный объем известное число шаров; отношение объема шаров к объему пустот то же самое, какие бы ни были диаметры шаров. Если бы к шарам данного объема приложить шары меньшего объема, то меньшие зерна или шары поместятся в промежутке больших шаров

известным образом, и тогда сокращение объемов можно легко демонстрировать. Но оно может быть сравнительно чрезвычайно мало, в особенности, если мы сопоставим молекулы растворимого тела и растворителя; а мы можем иметь понятие об отношениях объемов молекул воды и растворимого вещества, потому что стоит только частичный вес (а он известен) разделить на уд. вес вещества и, следовательно, тогда должно быть так, что если бы объем молекул растворенного вещества был бы более объема растворителя, то тогда не должно быть сокращения, а оно бывает.

Следовательно, механическое представление, даже в таком варианте, который сейчас изложен, не может удовлетворить, в особенности это разительно в тех примерах, где от прибавления более легкого вещества получается объем меньший, или уд. вес больший. Так, за последние годы [стало] известно следующее явление: если мы возьмем нормальную серную кислоту и прибавим немного воды (вода гораздо легче, уд. вес серной кислоты 1.84, а воды 1), то должно ожидать уменьшения уд. веса, но происходит не уменьшение, а увеличение, но оно [наблюдается] только до прибавления известных процентов воды, а именно около $2\frac{1}{2}$% воды, и мы тогда имеем не уменьшение, а увеличение уд. веса.

В чем здесь дело — можно легко видеть. Если водный раствор серной кислоты испарять, как это делается заводским образом, то получается не моногидрат, т. е. не однородная серная кислота состава H^2SO^4, а содержащая $2\frac{1}{2}$% воды. Больше сгустить ее нельзя, т. е. остальная масса серной кислоты притягивает воду и задерживает ее; если производить перегонку такой кислоты, то она при перегонке разлагается, подобно тому как нашатырь и др. Она переходит в отдельные частицы ангидрида и воды; но явление это имеет вид перегонки по той причине, что в самой реторте происходит распадение на ангидрид и воду, в приемнике они вновь соединяются, и получается кислота первоначального состава. Следовательно, этим способом и нельзя получить моногидрат. Мариньяк исследовал этот вопрос и вот что нашел. Он искусственно приготовил чистый моногидрат. Его легко пригото-

вить, только надо взять крепкую серную кислоту и к ней прибавлять постепенно серного ангидрида, анализировать кислоту, определяя в ней содержание всего серного ангидрида, и остановиться, когда прибавка дойдет до того, что следует по составу моногидрата; оказывается, что это — действительно однородная серная кислота [и] представляет вещество совсем других свойств, чем та крепкая кислота, которую прежде считали моногидратом.

В самом деле, серная кислота, получающаяся сгущением, ни на каком искусственном холоду не замерзает, даже при температуре —80° Ц, и переходит в пар при температуре 320°. Достаточно этих свойств, чтобы отличить ее от моногидрата; около —15° он превращается уже в твердое тело, плавящееся при +10°; следовательно, этот моногидрат весьма легко кристаллизуется, а при нагревании даже немного выше обыкновенной температуры он разлагается, выделяя ангидрид, т. е. безводную серную кислоту. До Мириньяка не имели этого моногидрата в чистом виде; и оказалось впоследствии, что (я буду говорить еще о серной кислоте, там и исторические подробности будут) этот моногидрат имеет и уд. вес меньший, чем та серная кислота, которая получается через сгущение. Действительно, моногидрат имеет при 15° уд. вес = 1.837, при содержании 98% моногидрата при 15° [уд. вес] = 1.841, т. е. прибавка первых порций воды не уменьшает уд. веса, а увеличивает; и это становится понятно из того обстоятельства, что в моногидрате Мариньяка нет той связи молекул серного ангидрида и воды, которая имеется в обыкновенном моногидрате. Этот последний есть, очевидно, самый прочнейший и, следовательно, между молекулами, образующими раствор, существует наибольшее химическое притяжение. Явно, что здесь играет роль химизм. Нужно дополнить, что в моногидрате имеются частью молекулы ангидрида (SO^3) свободными и как бы растворенными в этом простом гидрате (H^2SO^4). Следовательно (и это очень важно), в растворе имеются частицы различного, можно сказать, рода и порядка соединения.

Итак, мы здесь видим, что прибавка более легкого не уменьшает, а увеличивает уд. вес; то же повторяется и во многих дру-

гих случаях, а именно, например [в растворах уксусной кислоты]. Я избираю еще один пример для того, чтобы было видно, как это явление сравнительно обще и как оно первоначально в самом деле упускалось из виду, потому что о растворах имеется грубое представление, не допускающее таких явлений. Именно: уд. вес уксусной кислоты = 1.047, т. е. уксусной кислоты нормального состава $C^2H^4O^2$. Если к ней прибавить воды, то уд. вес не уменьшается и плотность увеличивается, пока не дойдет до содержания 71% уксусной кислоты, тогда получается уд. вес 1.068, а этот состав отвечает содержанию частицы воды. Не только определенность состава, которая здесь, можно сказать, совершенно явная, но и химическое представление об отношении уксусной кислоты к другим химическим соединениям, вызывает понятие о том, что кислоты, подобные уксусной кислоте, должны существовать.

Так как я хочу с первого раза установить у вас представление совершенно ясное, что в растворе есть химизм, то я и на этом примере остановлюсь. Ведь все органические соединения представляют ясное отношение к углеродистым водородам. Углеродистые водороды, как выразился Лоран, составляют первообраз, из которого составляются самые сложные органические вещества. Вы знаете из курса первоначальной и органической химии, как можно из углеродистых водородов произвести процессами относительно простыми всякие сложнейшие органические вещества. Следовательно, для ясного понимания веществ органических нужно брать исходным пунктом углеродистые водороды. Вот, если мы возьмем углеродистый водород, отвечающий уксусной кислоте, то мы будем находиться в ряде этана, т. е. C^2H^6. Очевидно, что мы здесь имеем дело при образовании кислородных соединений с явлением замещения, а само явление замещения представляет на первом месте замену водорода водным остатком. Оно так удачно и явно совершается столь простым образом и выражает отношение спиртов к углеродистым водородам, что, можно сказать, не подлежит никакому размышлению и сомнению, что существует замещение подобного рода.

Следовательно, представим себе в углеродистом водороде совершающимися эти ряды замещений, эти последовательные замещения всех водородов водным остатком. Вследствие возможности существования таких продуктов и вследствие того, что первые продукты существуют как $C^2H^5(HO)$ и гликоль $C^2H^4(HO)^2$, мы имеем право продолжать этот ряд и представить себе, что размещение совершается и далее, т. е., что и другие 4 пая H замещаются водным остатком. Но при этом должно заметить, что непосредственное исследование, как вы это знаете из органической химии, показало, что замещение H водным остатком совершается не более, как то число раз, сколько углеродных атомов содержится в частице, т. е. в этане могут заместиться 2 частицы H 2 водными остатками, дальнейшие же продукты замещения не существуют в отдельности: они распадаются с образованием ангидридов. Так как здесь есть группа HO и водород, то, понятно, может легко образоваться вода, и потому дальнейшие продукты замещения распадаются с выделением воды. В этих продуктах замещения $C^2H^3(HO)^3$, $C^2H^2(HO)^4$, $C^2H(HO)^5$ и $C^2(HO)^6$ может удержаться лишь такое количество водных остатков, которое не превосходит число атомов углерода, [поэтому] все эти продукты распадаются, чтобы осталось не более 2 водных остатков. Какого же рода распадения должно ждать от такого рода веществ? Разберем два случая. Из $C^2H^3(HO)^3$ получится H^2O и $C^2H^4O^2$; следовательно, формула $C^2H^3(HO)^3$ отвечает гидрату уксусной кислоты. Таким образом, гидрат есть не что иное, как продукт замещения, который идет от этана через замену атомов водорода водными остатками. Это объяснение есть не искусственное, а чисто арифметическое объяснение, основанное на том небольшом сжатии, которое существует при соединении уксусной кислоты с водою. В другом случае в $C^2(HO)^6$, в силу того обстоятельства, что этой группировкой могут удерживаться только 2 водных остатка, этот последний гидрат будет распадаться, и, таким образом, из 6 водных остатков 2 остаются, а 4 образуют 2 частицы воды, и получается $C^2H^2O^4$ и $2H^2O$, а это отвечает кристаллическому гидрату щавелевой кислоты; щавелевая кислота с трудом получается в безводном

состоянии, и из водных растворов выделяются кристаллы, содержащие 2 частицы воды. Формула $C^2(HO)^6$ есть не что иное, как формула кристаллического тела, и если в уксусной кислоте мы должны по уд. весу говорить о существовании в ней определенного гидрата, то здесь же, в щавелевой кислоте, можем самый гидрат иметь в свободном состоянии в виде кристаллического тела.

Следовательно, здесь мы не только видим, что растворы подходят к определенным соединениям, но что они представляют не что иное, как соединения, подобные соединениям с кристаллизационной водой, а это соединение есть химическое, хотя и слабое. Итак, подобно тому, как в серной кислоте в одном роде идей или понятий, и здесь в другом роде идей или понятий оказывается с фактической стороны, что прибавка более легкого вещества может увеличивать более легкий уд. вес в противность механическому представлению о растворе, а с другой стороны, следует, что такие явления связаны с химизмом, свойственным телам, о которых идет речь. Следовательно, приступая к изучению уд. весов растворов, мы указываем тот путь, [с помощью которого] можно начать разрешение вопроса о растворах, а именно химизма растворов.

Не так, однако, поступали при рассмотрении растворов. Я уже упоминал о том, что тот блеск, который представляет изучение определенных химических соединений, и господство атомического представления, настолько легко к ним прилагаемого, затмили первоначально весь интерес, представляемый растворами, и заставляли смотреть на растворы как на механическое сопоставление веществ, образующих раствор. По отношению к уд. весу это выразилось целой суммой понятий.

Наиболее резким выражением этого рода представлений служат исследования, сделанные в 1854 г. Мишелем и Крафтом. Они вовсе не для теоретических целей, а чисто для практических или заводских потребностей, изучали вопрос об уд. весах растворов, потому что по уд. весу растворов определяется количество растворенного вещества, а уд. вес определяется легко волчком. Мишель и Крафт изучали растворы, если не ошибаюсь, 24 тел в воде,

и пришли к заключению, которое, если бы было справедливо, как раз отвечало бы механическому понятию о растворах, и очевидно, что они к нему пришли, руководясь теми, господствовавшими в то время, представлениями о растворах, против которых говорят вышеуказанные факты совершенно ясно, а именно, вот что они пишут. Я говорю — пишут, что сделали, потому что их мемуары очень кратки и подлинного описания работ нет, следовательно, относительная степень точности всех их исследований еще не могла быть испытана и проверена.

Они растворяли одно и то же вещество в различных пропорциях в воде, всегда так, что брали литровую колбу, и в литр помещали различное весовое количество вещества, т. е. брали, например, поваренную соль (несколько сот граммов), растворяли в небольшом количестве воды и добавляли воды так, что при 15° образовывался ровно литр раствора, определяли уд. вес раствора и знали содержание в литре раствора количества растворенного вещества; затем то же самое они делали и с раствором другой крепости, с другим содержанием растворенного вещества, и определяли опять уд. вес. Назовем этот переменный удельный вес s_1. Он оказывается равен s_0+kr, где s_0 значит уд. вес воды; k — постоянный коэффициент, характеризующий вещество, а r обозначает содержание вещества; т. е. это значит, что [если мы] отложим на оси абсцисс содержание соли на литр раствора, а на ординатах уд. вес, мы получим кривую в виде прямой линии, выражающую плотность и уд. вес. Например, в литре воды содержится поваренной соли 263.157 г, и уд. вес тогда при 15° Ц = 1.171169, а когда содержание соли в литре было = 318.479 г, то уд. вес = 1.207148, откуда в первом случае коэффициент k = 0.00065044, а во втором 0.00065043, [т. е.] в обоих случаях один и тот же или постоянный [коэффициент]. Они дают коэффициенты и для растворов других солей.

Я не распространяюсь на этих опытных данных, потому что их определения недостаточно хорошо еще описаны, и потом основной их вывод неверен; очевидно, что лишь с предубеждением можно найти подобного рода заключения, потому что в натуре этого

в самом деле нет. За разрешение такого предвзятого представления и такого понятия о простом уд. весе растворов, которое вытекало из исследований Мишеля и Крафта, взялся Кремерс; первая известная его работа явилась в 1855 г. Вот с какого элементарного опыта начал Кремерс, и этот принцип прямо указывает, что исследования Мишеля и Крафта в основах своих неверны и, следовательно, во всех своих последствиях несправедливы. Кремерс поступал таким образом: он взял узкогорлый сосуд, на нем сделал возможно точную тонкую мерку, представляющую как бы литровую колбу, еще сделал метки для обозначения объемов и наливал туда некоторое количество воды, примерно половину, затем опускал воронку до дна и наливал с большой осторожностью раствор, например раствор поваренной соли, имеющий такую же температуру, как и вода и окружающая температура. Он ее сводил к нормальной температуре 19° Ц. Вы, вероятно, знаете из обыденной жизни, что при этих условиях, например если сахар растворить в воде или варенье положить в воду и не размешивать, то вследствие медленности диффузии сперва виден слой раствора и воды, вследствие различия показателей преломления этих двух жидкостей. Затем, прибавляя воды, он доводил объем при 19° до черты, затем встряхивал, смешивал и всегда оказывалось сокращение, т. е., другими словами, — не только тело, растворенное при смешивании с водою, изменяет объем, но и раствор, уже раз образованный, при новом разжижении тоже изменяет объем, следовательно, слабый раствор есть не что иное, как крепкий раствор в воде.

Следовательно, той простоты, того постоянства уд. весов, которые дали Мишель и Крафт, не существует. Это дело исследовано Кремерсом; у него есть много опытов, имеющих большое значение. Изменение объемов при растворении всегда существует, всегда есть сжатие, уменьшение объема или увеличение его. Что касается до увеличения объемов, то это еще до сих пор недостаточно хорошо исследовано в тех немногих случаях, в которых оно известно. Но известно, что если взять поваренную соль в твердом виде или хлористый калий и растворить в некотором количестве воды, то происходит явное значительное сокращение объема, происходит

сжатие; если же взять твердый нашатырь, то происходит расширение; раствор же нашатыря, в воде растворенный, дает сжатие. В чем же здесь дело? Считать это вполне решенным нельзя, но есть возможность утверждать, что здесь все дело зависит от того отношения, которое представляет свойство нашатыря, а именно, вы знаете, конечно, что нашатырь перегонке не подвергается, а хотя представляет соль летучую, но при улетучивании разлагается, т. е. что связь между аммиаком и хлористым водородом в частице нашатыря невелика и разделение их происходит сравнительно легко. Весьма многочисленные и с разных сторон проведенные опыты показывают, что и растворы нашатыря представляют сравнительно малую крепость [26].

А обратим внимание (и это составляет очень важную сторону растворов) на следующее обстоятельство: превращение в пар есть не что иное, как удаление центров частиц, близких между собой; этого удаления частицы нашатыря, можно сказать, не выдерживают. А ведь образование растворов есть тоже удаление частиц, это есть своего рода испарение, разжижение, удаление центров частиц друг от друга; следовательно, немудрено, что явление при образовании растворов будет такое же, которое представляется при образовании паров. В самом деле, многие опыты показали, что раствор нашатыря выделяет из себя аммиак; следовательно, подобно тому, как мы сейчас видели (я нарочно выбрал такой пример) с серной кислотой, что молекулы серного ангидрида могут пребывать в присутствии молекул гидрата серной кислоты при образовании совершенно определенного соединения, так точно молекулы аммиака и хлористого водорода могут пребывать друг подле друга рядом в растворе, образуясь из твердого нашатыря, подобно тому, как они образуются при переходе нашатыря в парообразное состояние. Следовательно, если в нашатыре имеется явление разложения, а для хлористых калия и натрия такого явления разложения представить нельзя, то и понятно будет то различие, которое совершается при растворении хлористого калия или натрия. Этот последний раствор не разлагается, а нашатырь разлагается, а если он разлагается, то при разложении, есте-

ственно, происходит увеличение объема. В самом деле, если мы себе представим и найдем расчетом плотность растворов хлористого водорода и аммиака, то и понятно будет (так как аммиачный раствор легче воды), что уд. вес будет уменьшаться и произойдет увеличение объема.

Кремерс нашел общее явление сжатия при смешении растворов, и если существует явление расширения, то оно представляет собой явление относительно редкое. Заслуга Кремерса по отношению к изучению растворов в том ясно выражается, что он хотя химизм растворов в явности не выражал, но всегда принимал его во внимание и при помощи его старался самый состав растворов узнать.

Весьма важно, для того чтобы понять историю развития понятий о растворах, остановиться на тех способах выражений, которые выражают состав растворов. Обыкновенно состав выражается процентами. Если говорят 10%-й раствор поваренной соли, это значит, что на 90 частей воды 10 частей соли. Но этот способ употребляется сравнительно редко: гораздо чаще прибегают к другому выражению, и для того, чтобы освоиться с пониманием его, я рекомендую вот какого рода упражнение: выразим раствор какой-нибудь соли M в воде, и пусть частица ее веса $= m$, и дано, что этой соли содержится в растворе $p\ \%$. Очень часто выражается раствор — на 100 весовых частей воды сколько будет соли, еще чаще — на 1 весовую часть соли сколько содержится частиц воды. Чтобы узнать, сколько в 1 л раствора граммовых частиц соли, надо узнать уд. вес, а потому те, которые захотят принять участие в этом упражнении, должны принять s уже известным и выразить состав раствора таким образом: в определенном объеме раствора содержится то или другое весовое количество соли. Выражения, которые принимают разные исследователи для обозначения одного и того же раствора, бывают различны, и одна из причин, по которым эта сторона растворов оставалась без внимания, есть то, что очень трудно без привычки сличать расчеты одного наблюдателя с расчетами другого. Я впоследствии буду прибегать только к двум обозначениям, буду обозначать или процентами, или подобной формулой $100H^2O + mM$.

ЛЕКЦИЯ IX

История разработки вопроса о химическом строении растворов началась, как я уже сообщил в прошлый раз, с исследования Мишеля и Крафта. Они взглянули на растворы с чисто механической стороны, представляя, что в растворе имеется агрегат или смешение частиц вещества растворенного с частицами вещества растворяющего. Такого рода представления не выдержали и первого приступа критики к этому предмету, и Кремерсу, как я уже упомянул, принадлежит демонстрация таких опытов, которые явно показывают несправедливость подобного рода представлений.

Кремерсу наука обязана обширным рядом исследований, относящихся к растворам и касающихся именно химизма растворов. Он показал, что должно сравнивать между собой не такие растворы, которые механически составлены одинаковым образом (т. е. скажем, например, на 100 частей воды заключают одинаковое процентное число растворенных солей), а такие растворы, которые составлены химически эквивалентным образом, т. е. на эти 100 частей воды заключают эквивалентное количество растворенных солей. Только при таком сравнении оказывается, что объемы растворов аналогичных солей, например хлористого кальция, хлористого бария, стронция (а объем всегда можно найти, деля вес раствора на плотность его), представляются или одинаковыми, или увеличиваются вместе с возрастанием атомного веса. Если, например, в соединениях магния, цинка и кадмия мы сравним эти аналоги при равном содержании по весу, то не будет замечаться в разных группах никакой правильности. Если же мы сравним такие растворы, которые содержат одинаковое число эквивалентов, то ока-

жется, как я уже сказал, или равенство объемов, или возрастание объемов вместе с возрастанием частичного веса. Сверх того Кремерс исследовал множество растворов разных солей, и эти исследования характеризуются сравнительно большою точностью. Но надо заметить, что изложение Кремерса до такой степени кудряво и сложно, что разобраться и понять сущность того, что он наблюдает, и того, что он выводит, представляет такой труд, который не окупался и не окупается полученными выводами, а потому исследования Кремерса, несмотря на то, что представляют важный вклад в науку, до сих пор остаются почти без внимания.

За Кремерсом пошли, ведая или не ведая, все другие исследователи. Многие совсем и не узнали того, что сделал Кремерс, но уж, так сказать, по духу времени, именно 50-х годов, следовали тем идеям химизма растворов, которые уже начал прилагать Кремерс. Таким образом, целый ряд исследователей занялся этим предметом, и я кратким образом характеризую самое выдающееся из истории его до последнего времени. Герлах исследовал массу растворов опытным путем и показал, что то, что выведено Кремерсом, прилагается и к таким растворам, которые он не исследовал, т. е. представляет весьма большую общность. Но самостоятельных оригинальных выводов у Герлаха нет, хотя его труд и по сих пор представляет важнейшую и полнейшую совокупность до сего времени имеющихся данных. Затем Вальсон сперва один, потом с Фавром, а под конец Бендер работали над растворами, сравнивая эквивалентные растворы, т. е. растворы, содержащие в данной массе раствора эквивалентное количество солей. Тут, в этих двух понятиях, есть некоторая разница, правда небольшая, потому что они брали слабые растворы. Сравнивая такие эквивалентные растворы, Вальсон и другие два автора нашли, что существует правило модулей.

Вы должны знать, что в 50-х годах весьма большое внимание в теории химии заслужило исследование еще ныне действующего гейдельбергского профессора Коппа, который исследовал множество физических свойств химических соединений и выставил закон, пользовавшийся долгое время большою известностью. Но этот

закон, называемый законом равноостаточности, собственно говоря, может быть рассматриваем как первое приближение к истине, а не как полное ее выражение. Сущность этого закона состоит в следующем. Если мы сравним физические свойства аналогических соединений веществ, различающихся между собой, например, металлом или какою-нибудь другою составною частью, например водород заменяется хлором или водород — метилом или метил — этилом и т. д., то при одинаковой разности в составе получится одинаковая разность в свойствах, например одинаковым образом возрастет температура кипения, одинаковым образом изменится теплоемкость и т. д. Вот в чем сущность закона равноостаточности, и с этой точки зрения было исследовано множество физических свойств как самим Коппом, так и его последователями.

Я не буду иметь больше случая останавливаться подробно на этом предмете в нашем кратком курсе, а потому теперь считаю полезным и уместным обратить ваше внимание на то, что при беспристрастных и сколько-нибудь совершенных данных, руководящих исследованием, закон равноостаточности оказывается совершенно не удовлетворяющим природе дела, а может быть рассматриваем только как первое грубое приближение. Закон равноостаточности может быть выражен правилом модулей. Модуль это есть та разность свойств, выраженная теми или другими единицами, употребляемыми для измерения, которая отвечает известной разности состава. Например, нам известен объем вещества, содержащего водород. При замене водорода калием, натрием и т. д. изменяются свойства всегда известным образом, и, следовательно, можно иметь модуль калия, натрия и т. д. при замене их водородом. Таким же точно образом это правило модулей, известное время применявшееся в науке, применено Вальсоном и Бендером для плотностей растворов, а именно, при сравнении равноэквивалентных растворов, т. е. содержащих одинаковое число эквивалентов на данную массу воды или раствора, с раствором той же эквивалентности аммиачной соли, а именно нашатыря, всегда оказывается увеличение плотности. Раствор нашатыря представляет наименьшую плотность между всеми растворами,

заключающими то же число эквивалентов других солей. Даже соли лития тяжелее, нежели растворы аммиачных солей, содержащих то же самое число эквивалентов, а уж нечего говорить про калий, натрий или какие-либо тяжелые металлы. Возьмем литр воды и к нему прибавим 53.5 г, т. е. 1 эквивалент нашатыря. Уд. вес такого раствора при 15° Ц, отнесенный к воде также при 15° Ц, равен 1.015. Теперь, если мы возьмем растворы солей калия, лития, натрия или какого-нибудь другого элемента, заключающие тоже 1 эквивалент в литре воды, то мы из опыта найдем те модули, которые принадлежат этим металлам, т. е. разности между плотностями этих растворов и раствором нашатыря; так, для Na 0.025, Li 0.010, K 0.0284, $\frac{1}{2}$Mg 0.020, $\frac{1}{2}$Ca 0.026, Ag 0.105, $\frac{1}{3}$Al 0.019. Точно так же по отношению к хлору определяются следующие модули галоидов: Br 0.034, J 0.064, $\frac{1}{2}SO^4$ 0.020, NO^3 0.015. Словом, для каждого металла получается соответственный модуль для равноэквивалентных растворов. Бендер расширил это правило и распространил его не только для одноэквивалентных, но и для многоэквивалентных растворов, т. е., если встречается многоэквивалентный раствор, то нужно только модуль помножить на то число эквивалентов, которое содержится в растворе. Но исследования Бендера, сравнительно недавно произведенные, показали ясным образом, что правило модулей на сей раз, как и во всех прочих случаях, есть только первое грубое приближение. Но во всяком случае оно полезно в том отношении, как и весь закон равноостаточности, что показывает до некоторой степени ту схему, по которой составлены растворы и по которой вообще физические свойства представляют зависимость от состава.

Из самого существования правила модулей и закона равноостаточности ясно, что существует один общий план, пускай даже приближенный, по которому физические свойства веществ зависят от их состава. Несомненное убеждение в этом представляет хотя бы и грубое приближение закона равноостаточности, а это дает, во всяком случае, уверенность в том, что дальнейшее исследование предмета должно дать истинные законы — законы

зависимости свойств от состава, а следовательно, и для растворов — закон отношения плотностей растворов к составу. Эту-то законность и стремились выразить разнообразнейшим образом, потому что вся задача науки главным образом сводится на то, чтобы иметь возможность по общему закону, найденному как действующий в природе, найти и знать то, что еще не было под названием и чего исследователи еще не видали, т. е. предугадать факт раньше его наблюдения.

Но прежде чем перейти к этим законам, которыми стремились формулировать зависимость плотности растворов от их состава, я считаю полезным для характеристики истории этого предмета сделать заметку, касающуюся, так называемых, объемно-химических наблюдений, имеющих чрезвычайно большое историческое значение, но так же, как и закон равноостаточности, не представляющих в себе ничего законченного, ничего такого, что бы давало надежду, продолжая исследования этим путем, найти в самом деле решение вопроса о химизме строения растворов. Объемно-химические исследования начаты уже давно. Уже Герлах и Кремерс и, особенно, Реньо их делали, а в последнее время этим предметом больше всего занимался Оствальд, ныне профессор политехникума в Риге. Сущность этих объемно-химических исследований можно характеризовать в следующем опыте. Возьмем некоторый слабый раствор едкого натра и потом приготовим слабый раствор кислот и притом так, чтобы равные объемы друг друга насыщали. К одному, скажем, литру раствора едкого натра прибавим литр раствора серной кислоты или литр азотной и всяких других кислот. Доведем опыт до первоначальной нормальной температуры. Спрашивается, что произойдет: сокращение или увеличение объема? В какой связи это сокращение или увеличение будет находиться со свойствами кислот и как при замене одной щелочи другою, одной кислоты другою изменяются эти объемные отношения? Объемно-химические исследования показали, что в разбавленных растворах всегда происходит для всех обыкновенных щелочей, при насыщении щелочи кислотою, расширение, т. е. увеличение объема, но не сжатие, как можно a priori предположить. Только одни

аммиачные соли представляют в этом отношении изъятие. Для них и в слабых растворах происходит сжатие.

Эти исследования для нас чрезвычайно важны в том отношении, что дают возможность, как показали в особенности наблюдения Оствальда, сопоставить величину тех изменений объема, которые имеются относительно количества тепла, образующегося при взаимодействии щелочей на кислоты. Другими словами, это маленькое изменение объемов, которое может быть наблюдаемо с точностью тщательным определением уд. веса или непосредственным наблюдением изменения объемов, — эти маленькие числа изменения объемов представляются пропорциональными тем количествам тепла, которые выделяются при образовании солей и, следовательно, находятся в соотношении с химическим сродством тел, действующих при химическом реагировании. Оствальд даже предлагал этот путь для измерения относительной энергичности кислот и показал, что он в самом деле очень сходен со всеми другими способами, которыми есть возможность получать сведения об энергии кислот по отношению к щелочам. Не входя в подробности этого рода исследований, чрезвычайно обширных, я только укажу на следующие факты, которые явно показывают, в чем здесь дело, отчего происходят изменения объемов? Для объемно-химических исследований берут очень слабый раствор, притом одинаковой эквивалентности кислоты и щелочи. Но ведь можно взять иначе, например можно взять вдвое более слабую щелочь и прибавить туда крепкой безводной, т. е. не разжиженной водою, кислоты или распределить воду неодинаково между кислотою и щелочью или взять при другой концентрации. Из наблюдений, сюда относящихся, которые легко можно видеть из литературы этого предмета, оказывается следующее: чем крепче будут растворы, которые взаимно смешиваются между собою для насыщения, тем возрастание объема становится меньше, и если мы возьмем совершенно безводную кислоту и безводную щелочь, то заметим уже не расширение, а сжатие, т. е. объем кислоты плюс объем щелочи в безводном состоянии будут представлять величину бо́льшую, чем объем воды и разность, которая получается при этом. Или если

возьмем, например, безводную окись натра или безводную серную кислоту, то сумма объема серного ангидрида плюс окиси натра будет больше, чем объем происходящей сернонатровой соли, т. е. происходит при отсутствии большого избытка воды не расширение, а сжатие.

Следовательно, проходя логику рассуждений, которую каждый легко может воспроизвести в себе, очевидно, что объемные химические исследования не представляют исследований действительных отношений растворенных тел между собою и отношений этих растворенных тел к воде. И в самом деле это так. Возьмем самый грубый пример: едкий натр и слабую серную кислоту. Если станем испарять слабый раствор едкого натра, то вода будет улетучиваться и, наконец, останется едкий натр, который связывает воду весьма энергично и не выделяет ее без разложения. То же самое и с серной кислотой. Если слабый раствор ее испарять, то выделяется вода, но остается водная серная кислота, которая только при разложении выделяет воду. И там, и тут нужна температура выше 200° Ц, чтобы выделить всю воду. Получается сернонатровая соль, раствор которой выделяет воду даже при обыкновенной температуре. При 100° испаряется вся вода, и получается безводная сернонатровая соль. Ясно, что до насыщения связь воды с растворенными веществами была иная, чем после насыщения, именно, связь ее с составным началом была до насыщения крепче, чем после насыщения. Отсюда и ведет начало расширение, которое замечается при объемно-химических наблюдениях над явлениями насыщения. Что касается аммиачных солей, то здесь явление видоизменяется. Из курса экспериментальной химии вы знаете, что аммиачные соли характеризуются тем, что они разлагаются прямо непосредственно водою. Если испарять твердый нашатырь, то он разлагается на аммиак и хлорный водород, а при охлаждении эти последние опять соединяются, образуется вновь нашатырь. Но растворение в воде есть также известного рода разъединение частиц, как и испарение, и, следовательно, немудрено, что растворение ведет к тому же разложению, как и испарение. В самом деле, если раствор аммиачных солей кипятить, то выделяется аммиак, и полу-

чается раствор кислоты. Вообще говоря, аммиачные соли в растворах разлагаются и, следовательно, отношение воды к аммиачным солям будет совсем иное, чем то, которое было указано по отношению к другим солям. Значит, объемно-химические исследования ясно показывают, что при обсуждении объемов растворов или их плотностей играет важнейшую роль то химическое отношение или сродство, которое имеют растворенные тела к воде. Это составляет главное основание для понимания природы растворов и их строения.

Сделав это замечание по отношению к объемно-химическим исследованиям, я скажу теперь о тех попытках, которые существовали в истории предмета и были делаемы для нахождения элементарного закона зависимости плотности растворов от их состава.

Попыток этих очень много, и я рассмотрю из них только самые элементарные и простые. Вперед скажу, что все эти попытки неудачны, и мы главным образом остановимся на том обстоятельстве, отчего они неудачны, отчего столь простое явление, как растворение, подвергавшееся в особенности за последнее время множеству спекулятивных попыток, до сих пор не поддается этим спекуляциям и не выражается в простых алгебраических формулах, которые бы наверное существовали, если бы растворы представляли не что иное, как механический агрегат, как на них первоначально и смотрели. Среди этих попыток для выражения зависимости плотности от состава должно цитировать попытку англичанина Юра, который в 20-х годах этого столетия исследовал много растворов кислот. До сих пор в химических руководствах цитируются результаты Юра, представляющие наблюдения, конечно, неудовлетворительные при современном положении предмета, но во всяком случае аккуратно и чрезвычайно тщательно для своего времени сделанные. Юр не ограничился одним простым наблюдением над фактами, например единовременным наблюдением над плотностью серной кислоты известной концентрации и ее составом, но он хотел узнать ту законность, которая наблюдается между изменением плотности и состава, т. е. он старался найти функцию, выражающую зависимость плотности от состава, и предложил, как

первую попытку, вполне достаточную для того времени, следующую весьма простую зависимость, которую можно выразить таким образом:

$$\lg s = 0.3515\ p,$$

где s — уд. вес, 0.3515 — постоянная величина, а p — процент серной кислоты.

Для тех данных, которые он нашел, т. е. для серной кислоты, формула эта в самом деле оказалась очень близкой к действительности. Но если ее проверить при современном запасе данных, то оказывается, что то, что Юр вывел, было совершенною случайностью и более точному наблюдению оно не удовлетворяет. Что это не есть вовсе естественный закон природы, ясно видно уж из того, что ни для какого другого раствора, кроме серной кислоты, такого рода зависимость не отвечает природе дела, даже в грубом приближении.

Второю попыткою, уже более успешною, охватить совокупность всех до сих пор бывших сведений о плотностях растворов и зависимости их от состава должно признать гиперболическую зависимость уд. веса растворов от состава растворов. Чтобы проще себе это представить, возьмем такой раствор: nNaCl + + $100H^2O$. Переменная здесь будет n. Она есть число частиц растворенного вещества. При перемене концентрации будет меняться n [и] уд. вес s. Та гиперболическая зависимость, которую многие исследователи, в особенности Томсон, Гроссганс и другие, стремились оправдать для растворов, будет следующая: n — переменная, деленная на разность уд. весов раствора (s_i) и растворителя (s_0), равна некоторой постоянной A + некоторая постоянная B, помноженная на n, т. е. $\frac{n}{s_i - s_0} = A + Bn$; отсюда плотность раствора s_i будет равна

$$s_i = s_0 + \frac{n}{A + Bn}\ .$$

Приложение этой формулы к растворам множества веществ было сделано особенно Гроссгансом, голландцем, еще ныне дей-

ствующим, характерным тем, что он юрист и занимается химиею, не оставляя своего юридического поля действия в Голландии. Приложение этой формулы показывает, что плотность растворов весьма многих солей хорошо ею выражается. Рассмотрим, что значит эта формула. Прежде всего, когда $n=0$, мы должны получить $s_0=s_i$. В самом деле $n=0$; следовательно, второй член этого последнего равенства и будет нуль, потому что помножен на нуль. Теперь пускай будет равно бесконечности, тогда вода будет выражаться в ничтожно малом количестве, против растворенного вещества, т. е. s_i должно изображать плотность растворенного вещества. Спрашивается, как это выразится в этих постоянных A и B? Ясно это можно видеть из следующего: если n равно бесконечности, то A сравнительно с Bn, как бы мало B ни было, будет ничтожно мало, т. е. в этом случае $A+Bn$ можно считать равным Bn, а тогда будет сокращение. Следовательно:

$$s_i=s_0+\frac{1}{B}\,.$$

s_i есть величина, которая зависит от плотности растворенного вещества. Понятно, что когда мы имеем раствор, то его плотность будет зависеть, во-первых, от переменного n, во-вторых, от плотности растворителя, т. е. воды — она здесь и входит в виде s_0, — и от плотности растворенного тела — она здесь входит в виде $\frac{1}{B}$, которая есть не что иное, как плотность вещества минус плотность воды. Что же должна выражать та постоянная A, которая встречается в этой гиперболической формуле? Это A и будет именно выражением того химического взаимодействия, которое видоизменяет плотность раствора и которое представляет причину того, что плотность раствора не может быть найдена по плотности растворенного вещества и растворителя. Следовательно, в A должно искать характеристику раствора и его значение. Легко демонстрировать и над частными случаями и общим рассмотрением, что чем больше будет химическое притяжение, тем соответственно меньше будет величина A,

т. е. $\frac{1}{A}$ будет представляться пропорциональной тому химическому отношению, которое существует между водою и растворенным веществом. Вот сущность этой попытки выразить плотность раствора в гиперболической формуле.

Я должен прибавить, что если сделать наблюдение над поваренною солью, т. е. над плотностями ее растворов по отношению к составу их, то окажется, что гиперболическая зависимость их выражается с сравнительно большою точностью, а именно почти с тою точностью, с которой могут определиться уд. веса растворов. Так, при $\frac{20}{4}^{\circ}$ плотность раствора поваренной соли выражается [27]

$$s = 0.9983 + \frac{n}{43.666 + 1.013n},$$

где 0.9983 есть плотность воды при $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$. Если принять n равным 4 (11.5%), то плотность вычисленная будет равна $s = 1.084$, что отвечает и действительным наблюдениям. Но всякий знает, что соленая вода испаряется даже при обыкновенной температуре до конца и оставляет безводную соль. Следовательно, здесь имеется дело с весьма слабым сродством между растворителем и растворенным веществом, а потому можно поставить положение, что при слабом сродстве между растворителем и растворенным веществом отношение между плотностью и составом в достаточной степени может быть выражено гиперболическою зависимостью, которая есть простое элементарное выражение существующего явления при растворении по отношению к плотностям.

Но для того, чтобы испытать общность этой формулы, нельзя ограничиться растворами, подобными растворам поваренной соли, а нужно непременно обратиться к растворам солей, во-первых, представляющих большее сродство к воде, чем поваренная соль, которая даже при обыкновенной температуре не дает соединений с кристаллизационной водой, а во-вторых, таких, у которых растворимость больше, чем у поваренной соли. Шкала растворимости поваренной соли очень невелика Растворимость ее, или

то наибольшее количество n частиц ее, которое выделяется в насыщенном растворе, близко к $n = 11$ ($100H^2O + 11NaCl$), между тем, как серная кислота, спирт и много других веществ представляют полную шкалу растворимости, т. е. можно в самом деле вполне перейти от воды до самого растворенного вещества, и тогда представится очень важное обстоятельство. Сделав в этой формуле, которую вы здесь видите, $n =$ бесконечности, можно определить величину B, потому что s_0 есть плотность растворителя. Следовательно, останется только выразить или найти из наблюдений величину A.

Если бы для таких случаев, как соединение спирта или серной кислоты с водою, подходило бы гиперболическое сравнение, то достаточно было бы одного только среднего или промежуточного раствора, чтобы узнать плотность растворов всех остальных соединений с водою. Но это никогда не оправдывается. Будучи довольно хорошо применено к растворам таких веществ, которые мало растворяются в воде, гиперболическое сравнение совершенно не подходит к растворам, представляющим большую растворимость и в которых сродство растворимого вещества к воде значительно. Следовательно, гиперболическая зависимость не может быть рассматриваема как естественное выражение явления природы, и она, как и правило модулей и как многие другие естественные законы, может быть рассматриваема разве только как первое грубое приближение для понимания предмета.

Я не стану приводить еще других попыток, в этом направлении сделанных, упомяну только, что наиболее смелая попытка в этом направлении принадлежит Томсону, которого термохимические исследования составляют весьма важный вклад в науку. Не останавливаюсь на этом более потому, что это отвлекло бы нас далеко в сторону. Формулу дает он сложную, исходя из некоторых предположений о живых силах, свойственных веществам, находящимся в растворах, и заключение он делает из некоторых примеров. Но если возьмем другие примеры, то его заключения окажутся не подходящими, т. е., другими словами, они никакой общности не имеют.

Не упоминаю о некоторых других подобного же рода попытках, чтобы не усложнять предмета.

И вот является в истории этого предмета вопрос совершенно неизбежный, совершенно очевидный. Припомнив совокупность научных выводов, оказывается следующее: как только начнут изучать явление, как только поставят вопрос правильно и обставят его с экспериментальной стороны сколько-нибудь точно, так всегда получаются новые сведения о законе природы, почти всегда простом. Например, много ли было известно о составе тел в кратных пропорциях до Дальтона? Ставит человек вопрос правильно, делает правильные эксперименты, принимается, так сказать, за дело, и сейчас же является закон природы чрезвычайной важности и необыкновенной простоты. Точно так же и до Гей-Люссака было много сведений об объемных отношениях газообразных тел. Но только что человек ставит вопрос, экспериментирует правильно, и он находит простой правильный закон. То же самое и в физике, например для газов, для многих жидкостей можно находить законы необыкновенной простоты почти при первом приступе к предмету. Здесь же, в нашем предмете, о растворах имеются отличные данные, исследование предмета кажется необыкновенно просто, особенно если смотреть на растворы с той обычной точки зрения, с которой люди привыкли смотреть на них, т. е. как на простое сопоставление тел растворимых с растворителями. Но эти на первый раз кажущиеся простыми явления на деле оказываются сложными до такой степени, что соответственные сходные формулы не отвечают совокупности явлений.

В чем же тут дело? В чем видеть причину того, что столь простые явления оказываются не поддающимися простым отношениям?

По моему крайнему разумению, никакого другого толкования этому явлению дать нельзя, как только то, что растворители и растворенные тела образуют раствор только в силу их химического между собой соединения, т. е. в силу того химического воздействия, которое существует между растворителями и растворен-

ными телами и притом в разнообразных пропорциях, как я это впоследствии и разъясню. И вот, чтобы ближе уразуметь этот предмет, чтобы взвесить его с разных сторон, надобно избрать не всю совокупность имеющихся данных, а лишь некоторые определенные примеры, на которых яснее всего можно видеть, что растворители и растворенные тела в самом деле многообразно химически между собой связываются. Если только представим себе, что в растворах имеется химическая связь между молекулами вещества растворенного и растворителя и что между растворителями и растворенными телами образуются разные соединения, вроде различных соединений тел с кристаллизационной [водой], то понятно станет, почему простое механическое сопоставление, простое алгебраическое изображение не может выразить всей совокупности имеющихся явлений. Химические явления по существу представляют такие отношения тел — или отношения молекул или химических единиц, — при которых являются новые молекулы, новые химические отношения, зависящие от свойств этих единиц или молекул. Другими словами, если химические отношения между растворителями и растворенными телами многообразны, то никак нельзя ожидать, чтобы растворы могли выражаться простым образом алгебраически.

ЛЕКЦИЯ X

Я уже объяснил в прошлый раз, что ближайшее знакомство с растворами вследствие неполноты изучения этого предмета не может быть достигнуто в кратком изложении иначе, как чрез рассмотрение какого-нибудь отдельного типического примера. За такой типический пример я возьму серную кислоту, так как это вещество, хорошо изученное, всем известное, часто употребляется и, кроме того, представляет растворимость во всех пропорциях, тогда как другие вещества представляют в большинстве случаев лишь ограниченную растворимость. Притом в истории ее существуют особенности, которые ясно указывают на то, что, разбирая этот пример, мы можем в самом деле уразуметь природу растворения, здесь ясно выступающую. Я не стану описывать всю историю серной кислоты, а отмечу только некоторые самые крупные черты.

Первоначальный способ получения серной кислоты состоял в разложении железного купороса и в получении, следовательно более или менее дымящейся серной кислоты, не чистой и дорогой и содержащей ангидрид в избытке. В Англии началось приготовление в огромных размерах камерной серной кислоты, и ее практическое применение развито в громадных размерах, как всем известно из общего курса химии. Во всех почти технических производствах, прямо или косвенно, серная кислота идет в таком большом количестве, что были даны попытки определить степень развития промышленных сил страны по количеству серной кислоты, страною приготовляемой, и если в Англии она начала по-

лучаться в огромном количестве, то и немудрено, что там родилась первая потребность узнать отношение между плотностью серной кислоты и содержанием в ней действующих веществ, т. е. гидрата или ангидрида.

И в самом деле, в Англии, не говоря о Дальтоне или Деви, которые делали первые определения, явилась первая система определений, сделанных Перкинсом. Его определения и до сих пор имеют свое значение, так как совокупность чисел, приводимых им, в самом деле оправдывается всеми дальнейшими исследованиями. Но нет сомнения, что Перкинс имел в руках не вполне чистую серную кислоту, а работал предпочтительно для целей техники. Он брал такую серную кислоту, которая приготовлялась камерным образом, заводским путем, и, следовательно, всегда, вероятно, содержала некоторые подмеси солей, в особенности солей свинца, азотной кислоты и некоторый избыток воды, который всегда остается, как бы мы ее ни испаряли.

Вследствие этого ни норма, ни качества серной кислоты, которую употреблял Перкинс, не могут служить для окончательного твердого суждения об изменении плотности серной кислоты с изменением содержания воды или серного ангидрида.

Пропуская массу других исследований, необходимо остановиться на Юре, также англичанине, который сделал другой ряд определений, несомненно, с более чистой серной кислотой и еще более тщательно, чем Перкинс. Но и в его время, как и до 50-х годов, вообще не имели в руках вполне чистой серной кислоты как исходной точки. Прежде чем сказать о чистой серной кислоте, надо упомянуть о том, что Мейснер в 30-х годах, для целей практики, исследовал применение ареометра (поучительно, что здесь, как во множестве других вопросов, вопросы живой практики непосредственно связаны с вопросами чисто [теоретическими] и эта живая связь проходит везде через все знания). Он определил отношение между содержанием действующих веществ и показанием ареометра во множестве растворов. По отношению к серной кислоте он заметил следующий чрезвычайно характерный факт, который до нашего времени оставался не объясненным и который

состоял в следующем: он взял, во-первых, серную кислоту камерную, сгущенную до последней крайности, и, во-вторых, кислоту, которую он приготовлял через подбавку к почти дымящейся серной кислоте такого количества воды, чтобы получилась серная кислота как раз того самого уд. веса, какой он имел, взяв серную кислоту камерную.

Имея две таким образом приготовленные серные кислоты, он их разбавлял одинаковым количеством воды и нашел, что первая серная кислота представляет всегда раствор меньшего уд. веса, чем вторая. Я не привожу здесь чисел, потому что не нахожу в этом надобности, — это отняло бы только время. Повторив эти определения, он убедился, что это не есть исключительное явление, а что оно всегда однообразно совершается. В 50-х годах затем Герлах повторил исследования Мейснера и нашел то же самое. Перед глазами химиков стоял следующий факт: есть два рода серной кислоты; одна дает растворы большей крепости, другая — меньшей.

Так как факт этот стоял уединенным, то даже стремились объяснить его существованием двух изомерных серных кислот полагая, что как во множестве органических веществ является масса случаев изомерности, так и здесь является характерный случай изомерности. Например, если возьмем сахар кристаллический и сахар превращенный, т. е. тот, который получается после действия на кристаллический сахар серной или соляной или другой кислоты, получится особый изомерный сахар инвертированный, и плотности растворов, при одинаковом содержании сухого вещества, будут различны. Предполагалось, что то же самое происходит и здесь, но это неверно. Мы сейчас увидим, что это в настоящее время объясняется самым простым образом.

Дальнейший важнейший момент в истории серной кислоты составляет наблюдение, сделанное еще ныне живущим женевским химиком Мариньяком, которому наука обязана множеством превосходных во всех отношениях, по точности, исследований. Он показал, что если взять серную кислоту, разбавленную водой, и испарять ее, то всегда остается серная кислота с содержанием

$2\frac{1}{2}\%$ излишка воды против моногидрата или против нормальной серной кислоты, так что этим путем невозможно получить моногидрат или нормальную серную кислоту. Если производить перегонку этой кислоты, то точно так же нельзя получить моногидрата, и всегда получается некоторое определенное стойкое соединение, содержащее около $2\frac{1}{2}\%$ воды в излишке. Для того, чтобы получить нормальную серную кислоту, нужно взять это стойкое, $2\frac{1}{2}\%$ излишка воды содержащее соединение, и прибавить к нему серного ангидрида в такой пропорции, какая нужна по составу и по количеству избытка воды. Тогда получится в действительности определенный моногидрат, характеризующийся особым свойством, при помощи которого его весьма легко очистить, хотя обращаться нужно очень тщательно, потому, что серная кислота, особенно нормальная, жадно притягивает влагу воздуха. Тем не менее, оказалось, что эта нормальная серная кислота, при сравнительно слабом охлаждении — до минуса нескольких градусов холода — способна кристаллизоваться, тогда как та, которая содержит $2\frac{1}{2}\%$ излишка воды и получается через сгущение, даже на холоду, —30—40° Ц, не застывает. Кристаллизациею моногидрат можно получить в вполне чистом его состоянии, которое характеризуется определенностью состава, именно отвечающего нормальной серной кислоте в формуле H^2SO^4.

Третий замечательнейший факт, разъяснивший затем уже все в истории этого предмета, состоял в том, что Мариньяк показал, что этот нормальный моногидрат при обыкновенной даже температуре, а тем более при слабом нагревании, выделяет из себя серный ангидрид, т. е. если возьмем нормальную серную кислоту, то она через потерю серного ангидрида опять переходит в ту наиболее прочную серную кислоту, которая содержит $2\frac{1}{2}\%$ излишка воды. Точно так же, исходя из более слабой серной кислоты или из более крепкой, мы имеем в виду соединение, наи-

более стойкое и прочное, при нагревании сохраняющееся и, тем не менее, перегоняющееся, хотя это есть не перегонка, а разложение, как показывает плотность паров.

Теперь становится очевидным, что даже та серная кислота, которая составляет во всех отношениях вещество нормальное и образцовое, есть не более как вещество распадающееся, содержащее в себе серный ангидрид и воду, т. е., следовательно, не может быть рассматриваемо само по себе как единица, а если там есть молекулы серной кислоты, то есть там и молекулы серного ангидрида, единовременно пребывающие и легко выделяющиеся из этого вещества. О серной кислоте ведь мы имеем понятие не только из всей совокупности химических сведений о ней, но прямо из того, что это вещество реальным образом кристаллизуется и представляет определенное твердое тело с определенными свойствами. Это и составляет действительный намек на то, что совершается в растворе. В растворе, следовательно, надо видеть и понимать не только существование определенных соединений, но и существование диссоциационных систем при системе распадений. Я под конец разъясню это, а теперь буду продолжать историю этого предмета, останавливаясь на главнейших чертах ее, поскольку это имеет отношение к серной кислоте.

Продолжая исследование, Мариньяк определил плотность этой нормальной серной кислоты. Но он по случайности, конечно, не обратил внимания на плотность той серной кислоты, которая получается через испарение и которая заключает в себе $1\frac{1}{2}\%$ излишка воды. Если бы он сделал это определение, как это сделал Кольрауш, то он увидел бы сейчас, что эта нормальная серная кислота, полученная им в первый раз, имеет уд. вес меньший, чем та кислота, которая содержит $2\frac{1}{2}\%$ излишка воды, т. е. несмотря на прибавку лишнего серного ангидрида (ибо с прибавкою его или вообще серной кислоты уд. вес растет) уд. вес уменьшается, а не увеличивается.

Нам теперь это станет ясным, если зададимся тем представлением, о котором я выше уже сказал. Ведь плотности веществ,

находящихся в растворе, зависят не только от содержания этих веществ, но и от той химической связи, которая удерживает в растворе находящиеся вещества между собой. Серный ангидрид, прибавляемый к этой наиболее прочной серной кислоте, удерживается, очевидно, слабо, следовательно, связь здесь слаба, тело получается рыхлое; и плотность, несмотря на прибавку, становится меньше. Дальнейшее исследование, много раз подтвержденное, явно показывает, каковы здесь в самом деле плотности. Я упомяну только некоторые числа, пропуская мелочные разноречия. Упомяну, что нормальная серная кислота H^2SO^4 имеет уд. вес при 15° Ц, относя к воде 4° Ц в безвоздушном пространстве, 1.8371; а та кислота, которая представляет содержание $2\frac{1}{2}\%$ воды, имеет уд. вес (который не столь твердо установлен) 1.8418, тоже при $\frac{15°}{4°}$, т. е. последняя имеет больший уд. вес. Начиная от наиболее крепкой серной кислоты, через дальнейшую прибавку воды, уд. вес будет уменьшаться, но первая прибавка воды к норме будет увеличивать уд. вес. Всего характернее и всего важнее при этом заметить следующее: если мы изойдем от воды, положим, уд. веса [равного] единице и все время будем прибавлять серного ангидрида, то достигнем $2\frac{1}{2}\%$ [воды], что отвечает наибольшей плотности. Прибавляя еще серный ангидрид, получим наиболее легкую кислоту. Прибавляя затем серный ангидрид, получим дымящуюся серную кислоту, нордгаузенскую, — уд. вес опять будет увеличиваться. Другими словами, эта нормальная серная кислота отвечает минимуму уд. веса, и прибавка к ней маленького количества воды и какого угодно количества серного ангидрида увеличивает уд. вес.

В истории серной кислоты нужно еще остановиться на том факте, который вам известен из элементарного курса, что серная кислота представляет способность соединяться с водою. С первыми паями воды она дает вещество, которое представляет такой состав: $H^2SO^4H^2O$. Это вещество кристаллизуется еще легче, чем моногидрат, выделяется в отлично образованных огромных

кристаллах, которые плавятся при температуре выше 0° Ц, и оно может быть получено в любых количествах. Это явление указывает, что мы имеем здесь дело с совершенно определенным химическим соединением серной кислоты с водою, как, например, соединение с кристаллизационной водой. С другой стороны, надо остановиться на том факте, который известен из прямого опыта и из измерений, многократно повторенных, в особенности из измерений, сделанных Фавром и Зильберманом, а потом Томсоном, что смешение воды с серною кислотой выделяет определенное и притом огромное количество тепла. Это выделение огромного количества тепла находится, очевидно, в связи с тем, что серная кислота обладает большим сродством к воде, и в таких условиях теплота выделяется в значительном количестве. Если это так, то мы из указанных фактов должны признать существование определенных соединений серной кислоты с водою.

Последняя черта, на которой я остановлюсь в истории этого предмета, состоит в том, что Ландберг исследовал предмет раствора серной кислоты в воде с следующей стороны. Он думал, как думают многие и как невольно рождается в уме при знакомстве с этим предметом, думал концептировать всю историю раствора серной кислоты с водою следующим представлением. Серная кислота с водою дает некоторые определенные соединения, подобно тому, как некоторые соли дают с водой некоторые определенные соединения, например глауберовая соль соединяется с 10 и 7 паями воды. Исходя из этого, можно представить себе, что и серная кислота соединяется с некоторым количеством воды, кристаллизуется, и полученное вещество, так сказать, распределяется механически в воде, т. е. что водяной раствор серной кислоты содержит уже не нормальную серную кислоту, а содержит соединение как бы с кристаллизационной водой — с водою, с нею уже ближе соединенною.

Это так сравнительно легко в уме концептируется, но, с другой стороны, ведь это представляет парадокс такого рода. Мы имеем серный ангидрид, который, соединяясь с водою, сперва дает моногидрат, затем дает еще какое-то соединение с водою и

затем он еще распределяется в воде, т. е. в растворе серной кислоты; следовательно, надобно предполагать воду, так сказать, трех родов: моногидратную, в которой H способен замещаться металлом, воду кристаллизационную, или более плотно соединенную, и воду, служащую для раствора. Но как же эти воды друг от друга отличаются? Как представить себе умственно это искусственное представление совершающимся на деле? Оно может быть подвергнуто испытанию, и Ландберг это сделал. Его заслуга состоит в том, что он. сделав такое испытание, прямо указал, что действительность не удовлетворяет такому представлению. Его испытание состояло в том, что он брал растворы серной кислоты по плотностям, которые уже раньше были (некоторые он сам написал), и старался найти столь слабый раствор серной кислоты, который, смешиваясь с водой, не давал бы сокращения объема, потому что крепкие растворы серной кислоты дают сокращение объема.

Оказалось, что подобно тому, как тепло выделяется при смешении каждой серной кислоты с водою, так же точно и сжатие происходит все время, как бы слаба ни была серная кислота. Другими словами если существует механическое соединение или распределение серной кислоты с каким-нибудь количеством воды, то это распределение обладает таким же свойством производить сжатие и выделять тепло, какое относится к первоначальному количеству воды, вступающей в соединение с серной кислотой, т. е. это количество воды так же относится к предшествующему более крепкому раствору серной кислоты, как и вода к нормальной кислоте. Все время отделяется тепло и происходит сжатие. Следовательно, можно составить себе это искусственное представление, но факт нисколько не согласуется с ним и не дает возможности различать эти разные количества воды, с серной кислотой соединенные.

В чем же, спрашивается, здесь дело? Как разобраться в этой массе являющихся фактических данных? Конечно, можно разобраться только при помощи подробного изучения предмета, как это бывает везде и всегда. Один, так сказать, набег мысли, одно

желание ничего не значат. Необходимо подробное изучение, которое обладает свойством наводить, делать индукцию мысли.

Оттого я и остановился на некоторых чертах истории предмета, что они наводят на некоторые мысли, а подробное исследование предмета с фактической стороны индуцирует и целое представление, достаточно уясняющее предмет. Чтобы сделать эту индукцию над одним примером (а останавливаться над многими нет никакой возможности) я возьму следующий способ: сперва я остановлюсь над указанием связи свойств растворов серной кислоты (по крайней мере, двух-трех ее свойств) с изменением ее плотности. Нужно, чтобы родилось представление о том, что то, что мы выводим по отношению к плотностям, не есть что-нибудь только к ним относящееся, а есть нечто такое, что отвечает природе всего раствора, т. е. что отвечает всяким другим свойствам. Затем я рассмотрю ход изменений уд. веса серной кислоты на основании совокупности существующих фактов.

Из свойств растворов серной кислоты я возьму прежде всего количество отделяющейся теплоты при образовании различных сернокислых растворов, тем более, что и вся современная химия показывает, как вообще химизм тесно связан с термическими явлениями, химические процессы сопровождающими. Когда образуется определенное прочное соединение, тогда количество тепла, выделяющееся с наибольшею силою, стремится к известному равновесию в том отношении, чтобы количество выделяющегося тепла было наибольшее из всех возможных при данном сопоставлении двух разных тел. Словом, термохимические данные имеют коренную связь с своим химизмом, происходящим между телами. В этом отношении имеются отличные данные Томсона, которые весьма легко можно нанести на кривую таким образом, чтобы по оси абсцисс была отложена тем или другим способом выраженная серная кислота, например процентный состав, тогда кривая будет конечная от 0 до 100% серной кислоты, или содержание воды на серный ангидрид, или содержание воды на серную кислоту — тогда она идет в бесконечность, или обратно

содержание на воду серной кислоты, т. е. прибавка к определенному числу молекул воды определенного числа молекул серной кислоты. Я избираю первый способ (Томсон избирает второй), т. е. процентный состав, который хотя наименее рационален, но зато наиболее нагляден, потому что кривая получается конечная.

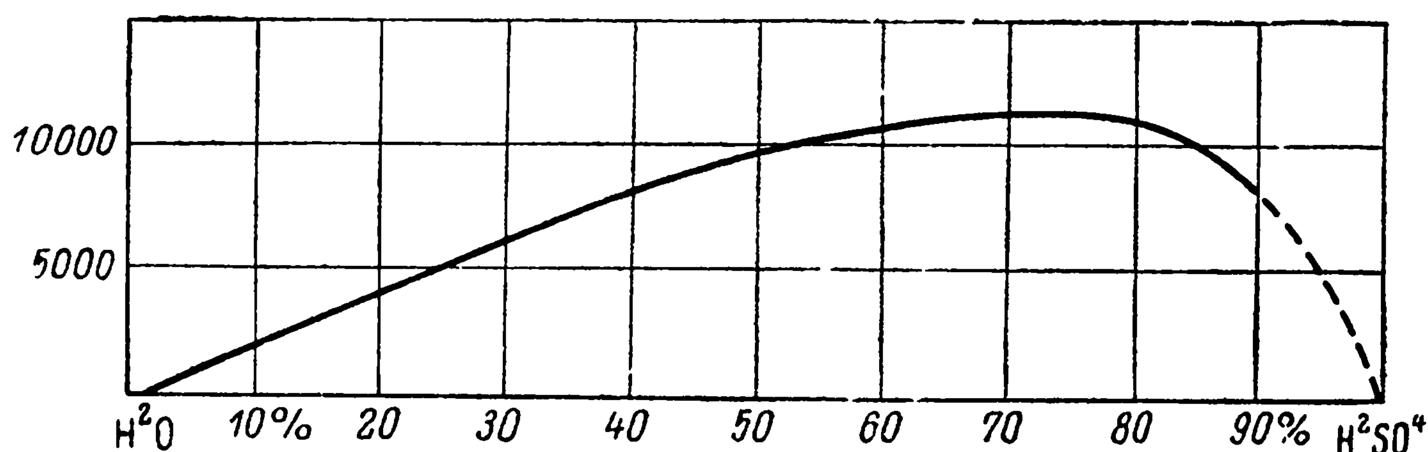
Я приведу числа показывающие число калорий или единиц тепла, выделяющихся при соединении серной кислоты с различными паями воды, как это дает Томсон. Я не буду приводить всех его чисел, а только некоторые. Так, серная кислота, соединяясь с 400 молекулами воды, т. е. образуя очень разбавленный раствор, выделяет 17 314 единиц тепла,

со	100	молекулами	— 16859
с	15	»	— 15867
»	5	»	— 13108
»	2	»	— 9418
»	1	»	— 6379

Рассчитаем теперь из этих чисел количество на единицу объема образующейся кислоты. Для этого нужно знать плотность состава. Ведь мы хотим сличать количество тепла, выделяющегося при образовании различных растворов серной кислоты, с изменением уд. веса, а изменение уд. веса будет наиболее ясно выступать тогда, когда мы сличим или определим то сокращение, происходящее в объеме, которое отвечает данному объему происходящей кислоты. Так обыкновенно выражают изменение объемов при образовании химических соединений или при образовании растворов, именно на 100 объемов раствора определяют сокращение, при этом происходящее. Незачем останавливаться над тем, как это делается, весь расчет ничего особенного в себе не заключает; я прямо приведу получающиеся [свойства] растворов, изображая их графически.

Отложим по оси абсцисс процентное содержание серной кислоты в водной серной кислоте таким образом, что при

0 будет чистая вода, а при 100 — моногидрат серной кислоты H^2SO^4. Ординаты будут представлять те количества тепла, которые выделяются при образовании 100 объемов раствора. Кривая направляется таким образом, что максимум выделения тепла как раз соответствует образованию тригидрата — вещества, представляющего состав $H^2SO^4 2H^2O$, то же самое можем написать

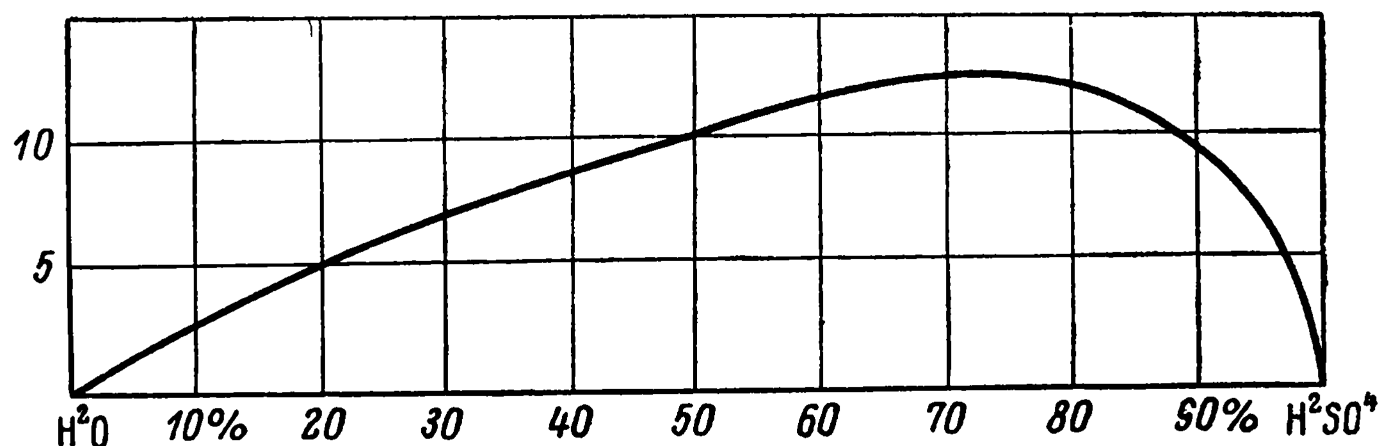


Число калорий на 100 объемов раствора.

еще иначе. Ведь сера — шестиатомный элемент в серном ангидриде, и, следовательно, если существует ангидрид SO^3, то в гидрате на место паев кислорода можно поставить 6 водяных остатков, тогда получим $S(HO)^6$, или H^6SO^6. Это и будет тригидратный серный ангидрид.

То же самое мы можем выразить иначе (оно будет более наглядно) при помощи того реального повышения температуры, которое будет наблюдаться при смешении серной кислоты с водою. Ведь это выделяющееся тепло будет отдаваться происходящему раствору, следовательно, если мы будем знать теплоемкость этого раствора, то по количеству выделяющегося тепла и теплоемкости раствора мы рассчитаем ту температуру, которую получит раствор; эта температура будет находиться в подобной же зависимости от состава, как и количество теплоты. Для наглядности я приведу здесь некоторые из этих температур. Когда образуется соединение, содержащее 400 молекул воды на серную кислоту, т. е. представляющее содержание серной кислоты, равное 1.34%, то повышение температуры равно 2.4° Ц. Оно постепенно повышается, и при смешении серной ки-

слоты с 7 молекулами воды, т. е. когда образуется вещество, содержащее 43.75% серной кислоты, то повышение температуры равняется уже 98.5°. Конечно, это разочтенная температура; но реальная будет немного меньше, т. е. нужно будет ввести поправку, потому что часть тепла рассеется, передастся сосудам и проч. Наибольшее повышение температуры получится при



Сжатие на 100 объемов раствора.

образовании гидрата, когда при соединении 2 молекул воды образуется серная кислота, содержащая 73.14% серной кислоты, и тогда повышение температуры будет равно 149° [28].

Это есть наибольшее повышение температуры, возможное при смешении серной кислоты с водою. Присоединение 1 молекулы воды к серной кислоте соответствует повышению температуры меньшему, именно 127°.

Таким образом, мы имеем здесь в количестве ли тепла или в полученной температуре, что в сущности находится в тесной связи, явное указание на то, что наибольшее количество тепла выделяется при образовании тригидрата. Точно так же, зная плотность серной кислоты и ее растворов, можно указать, какое сокращение происходит при образовании 100 объемов раствора. Оказывается, что и оно точно так же отвечает совершенно подобной же кривой, а именно, как тут, так и там при образовании 100 объемов раствора, когда присоединяют 400 эквивалентов и образуется раствор с содержанием 1.34%, то сокращение на 100 объемов равняется всего только 0.35. Когда происходит соединение с 7 молекулами воды, тогда сокращение равно 7.37

объема на 100 объемов происходящей смеси. Наибольшее сокращение отвечает опять-таки образованию тригидрата и составит 10.06%. При образовании бигидрата сокращение будет 9.29, т. е. меньшее. Взгляните же [внимательно] на дело. С одной стороны, мы знаем выделяющееся тепло, с другой стороны, знаем сокращение объемов, и a priori ведь несомненно, что эти оба свойства должны находиться в связи, и, в самом деле, они и находятся; следовательно, так как выделяющееся тепло есть во всех отношениях неизменный признак химизма, то и изменение объема должно служить признаком химизма. Я начал с этой стороны предмета, чтобы сделать совершенно ясным, во-первых, что сокращение объема находится в тесной связи с действительным химизмом, действующим в растворах, и, во-вторых, что при образовании растворов мы имеем основание замечать об образовании некоторого определенного тела, хотя его в отдельности не извлекаем.

ЛЕКЦИЯ XI

Отношение между изменением плотности или объема серной кислоты и отделением тепла при образовании ее растворов представляет, конечно, такой случай, в котором можно ясно видеть, что между изменением объемов и химическим раствором, в котором это явление наблюдается, существует тесная связь. Но мне желательно вам объяснить, хотя я умножать примеров не могу, что такая же связь существует между объемными изменениями при образовании растворов и изменениями уд. весов и всякими изменениями свойств растворов, т. е. что в этом простейшем средстве, в этом элементарном приеме, в определении уд. веса, так сказать, имеется ключ к пониманию всякого рода отношений в изменениях свойств химических соединений при образовании сложных тел. Для того, чтобы не оставить вышеизложенный пример в единственном числе, я укажу еще на одно свойство, прежде чем перейти к изменению уд. весов, которое находится в зависимости со многими отношениями в изменении физических свойств растворов, а именно, я хочу сказать об изменении объемов при нагревании.

Вам, конечно, известно, что изменение объемов, вообще говоря, — плотность, выражается коэффициентом расширения, т. е. коэффициентом изменений, за единицу которых принимается объем при 0° Ц. Но такой способ выражения, соответствующий простоте состояния материи газообразной, не приводит ни к чему по отношению к жидкостям, т. е. в явлении расширения жидкостей исследования коэффициентов расширения не дают ни одного

обобщения. Вследствие этого обстоятельства давно уже существуют попытки выразить явление расширения жидкостей при нагревании другими различными способами. Я далее буду руководствоваться следующим приемом, который представляет недавнюю попытку, хотя несколько освещающую предмет. А именно, можно исследовать массу жидкостей, в которых расширение или изменение объемов очень хорошо установлено и проверено, и вывести заключение, что для объемов (v_t) должно употреблять в пределах самой грубой точности такое выражение:

$$v_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots,$$

где коэффициенты b и c изменяются от одной жидкости к другой и не представляют взаимной связи [29]. Но те же самые жидкости, исследованные иным способом, представляют в грубом приближении удовлетворение следующему простейшему отношению. Если назовем через s_0 уд. вес при 0°, а через s_1 — при 1° Ц, то жидкость расширяется таким образом, что определитель расширения k есть величина постоянная для большинства объемов жидкостей $\left(s_1 = s_0\,(1 - kt)\right)$, но особая для каждой из них. В этом отношении исследовано Коппом, Пьером и англичанином Торп[ом] огромное количество жидкостей, и для этих исследований, в особенности для тех, которые делались при температуре кипения, k есть величина постоянная и представляет чрезвычайно простое выражение для явлений расширения жидкостей, выражение, сходное с тем, которое имеется для газов. Это выражение, как и закон Гей-Люссака, представляет лишь известное приближение к истине.

Закон Гей-Люссака, составляя исходную точку для понимания газообразных веществ, есть закон не вполне точный, а приблизительный, и некоторые отступления от него существуют. Я, кажется, имел случай говорить вам, что подобного рода явления не составляют неправильностей, ошибок в изучении природы, потому что закон природы, в сущности, как и надо ожидать, сравнительно сложен, а простота является лишь в общем отношении. Сложный закон почти всегда можно разбить, раз-

ложить в быстро сходящуюся строку, первый член которой и будет тот простой закон, который мы отыскиваем. Очевидно, что нельзя ждать, чтобы можно было открыть все сложности на основании всей простоты.

Чтобы вам указать в историческом примере важное существенное значение этих первых членов, достаточно указать на коренной пример закона тяготения, открытого Кеплером и Ньютоном, от которого в природе имеются некоторые кажущиеся отступления, т. е. такие небольшие отклонения, как, например, в местоположении светил на небесном своде, которые для Фомы неверного могут представляться средством для колебания правильности этого закона. Но история этого предмета указывает, что эти отступления разрешаются этим же законом, потому что в основе закон имеет только взаимодействие планет и солнца друг на друга. Если могут быть некоторые уклонения, то они не суть доказательства неверности основ закона, а они только показывают, что явления не вполне правильно исследованы. Следовательно, открытие закона, хотя в нем существуют некоторые отступления, не есть брожение слепого, а есть действительное понимание предмета и приближение к нему.

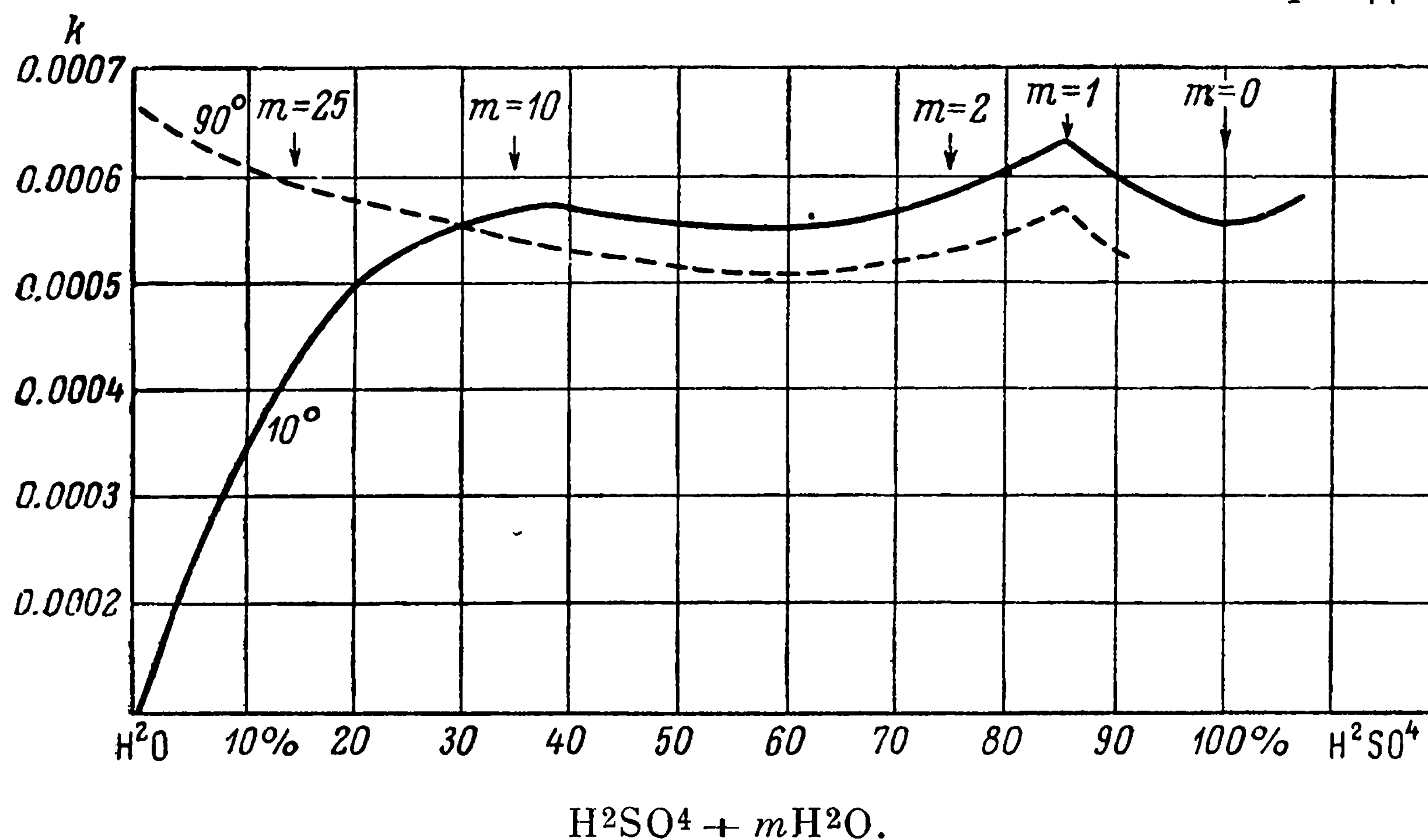
Как закон Гей-Люссака не вполне точен, так и этот закон расширения жидкостей не вполне точен, и, следовательно, могут являться отступления в разных условиях. Например, известно, что пары в насыщенном состоянии не подчиняются закону Гей-Люссака, а между тем этот закон очень существенен и дает понятие о природе газов. Всякие газы отступают немного в различной степени. Можно показать, что тем более отступают, чем больше частичный вес, так что ясно, что оба эти свойства находятся в связи, в настоящее время гипотетически резрешается в какой связи. Это мне необходимо было указать, потому что лишь дельнейшее исследование относительно расширения растворов серной кислоты будет касаться именно величины k, которая характеризует расширяемость растворов серной кислоты.

Но предварительно надо знать, что между отступлениями той или другой жидкости для закона расширения самое видное

место занимают отступления воды. Как всякому известно, она представляет наибольшую плотность при 4° и сперва расширяется слабо и затем значительно. Совсем не то с другими жидкостями. Расширение воды представляет значительное отступление от закона расширения жидкостей, и величина k для воды не есть постоянная величина, а изменяется с температурой. Но это обстоятельство не должно нас вначале поражать весьма сильно по той причине, что вода во всех смыслах, которые относительно ее известны, представляет жидкость исключительную, своеобразную не только в расширении, но и в других отношениях. В самом деле, переберите все другие жидкости, и вы ни для одной из них не найдете ни такой малой плотности пара, ни такого малого уд. веса в парообразном состоянии. Те же вещества, имеющие частичный вес около 18, которые известны при обыкновенной температуре, суть газообразные тела, трудно сгущающиеся. Затем переберите все жидкости и не найдете ни одной с такою большою теплоемкостью, которая есть основное свойство, от коренных качеств частиц зависящее. Вы не найдете ни одной другой жидкости с таким большим количеством скрытого тепла и ни одной жидкости, представляющей такое громадное количество реакций, как вода. Вода представляет собой исключительное состояние, подобно тому, как насыщенные пары представляют особое состояние.

После этих предварительных замечаний мне остается сказать только следующее, что если мы возьмем воду и к ней станем прибавлять вещества растворимого, тогда величина k становится постояннее, чем больше в растворе содержится растворенного вещества. Но для поваренной соли и в насыщенном растворе постоянство не достигается, для серной же кислоты достигается. Если мы возьмем серную кислоту, моногидрат или близкую к ней, то оказывается, что для нее с возвышением температуры существует не только не увеличение величины k, а уменьшение, так что и серная кислота представляет отступление, но только уменьшение с возвышением температуры. После этих вступительных замечаний, я, избегая историю предмета, относящегося

к расширению серной кислоты, прямо изложу результат получения величины k. Как ее получить — это ясно. Если мы будем знать s_0 (уд. вес при 0° Ц) и s_t (уд. вес при t°), то отсюда можем определить величины k. Представим их графически. По оси абсцисс отложим процент моногидрата в серной кислоте, а по оси ординат величину k, т. е. значение этой величины при данном



$H^2SO^4 + mH^2O$.

составе раствора. Эти величины будут изменяться с температурой и, следовательно, напишем для 10 или для 90° Ц.

Для воды величина k весьма мала и увеличивается при прибавлении серной кислоты, так что достигает при 30.4% H^2SO^4 максимума. Но для воды величина k при возвышении температуры больше, чем для низших температур, для серной кислоты же при возвышении температур [она понижается]. Глядя на кривые, тотчас бросаются в глаза следующие три точки в этом изменении, а именно: точка при 30.4% H^2SO^4, где величина k постоянная, совершенно строго удовлетворяет вышеописанному уравнению, затем точка, где величина k при всех температурах достигает максимума, и, наконец, точка, где она достигает минимума; эта последняя отвечает моногидрату, или нормальной серной кислоте. Наивысшая точка (максимум) отвечает ни чему иному, как дву-

гидрату ($H^2SO^4H^2O$). Это соединение есть вещество, которое можно получить в кристаллическом состоянии.

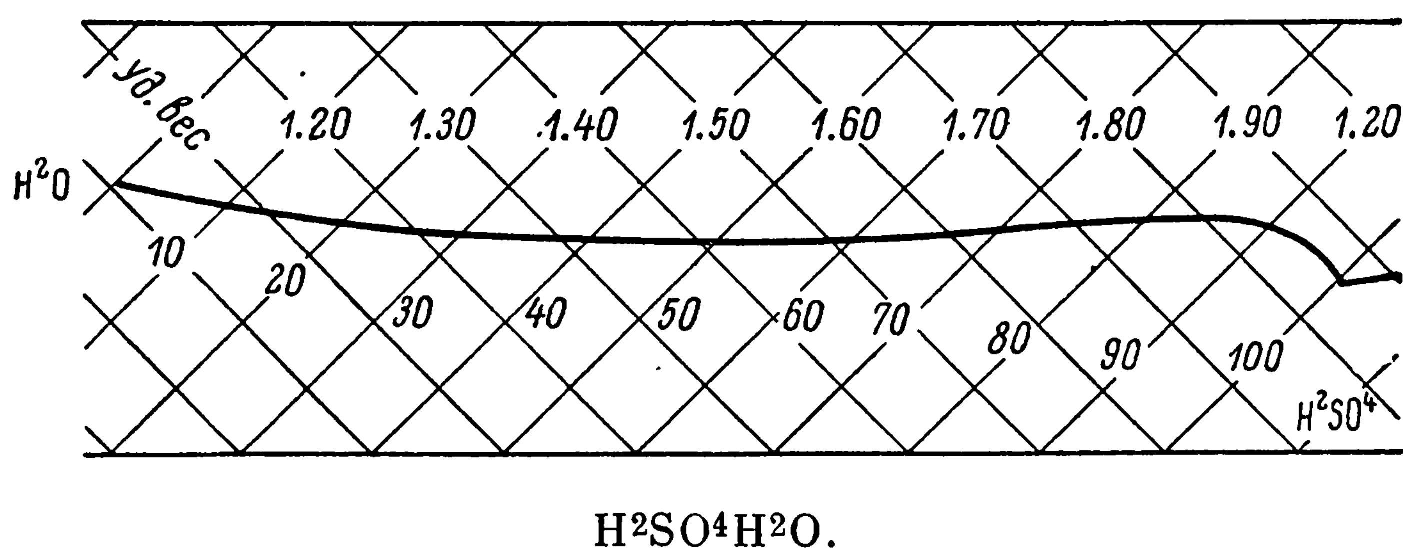
Из всего этого вы можете заключить, что некоторые особенные точки, находимые при изучении изменения уд. веса, отвечают определенному химическому составу, который несомненно подтверждается с химической точки зрения и существует отдельно с особыми свойствами. Что же касается до точки, отвечающей 30.4% H^2SO^4, то тела такого на самом деле мы не знаем, т. е. оно не переходит ни в парообразное, ни в твердое тело, и из раствора не можем выделить тело такого состава. Но, однако, такой точке отвечает определенная формула раствора, а именно она представляет содержание $H^2SO^412H^2O$. Если бы нам было известно только одно свойство серной кислоты, мы не могли бы установить на основании его существование тела, имеющего такой состав, и можно бы было думать, что это свойство вовсе не указывает на образование определенного химического сочетания между водой и серной кислотой, но, однако, и другие свойства растворов серной кислоты на ту же точку указывают.

Я не стану подробно останавливаться здесь, потому что это увлекло бы нас в разъяснение других обстоятельств, хотя они представляют громадный химический интерес и составляют текущий вопрос. Упомяну только вскользь, предполагая, что о прохождении гальванических токов из курсов физики вы имеете твердое понятие, а может быть и сами занимались определением, которое производится сравнительно легко, но все-таки представляет сравнительно более сложный метод, чем наблюдение уд. веса. Оба Кольрауша [30] исследовали этот предмет, и вот какою кривою можно выразить перемену в изменении гальванопроводности. Если мы по той же оси ординат отложим не величину k, а величину сопротивления, [то окажется, что] вода, безводная серная кислота и моногидрат не проводят тока. Только через прибавку серной кислоты к воде возрастает проводимость, и она достигает некоторого максимума при той же точке (30.4%), а также при той же точке, как и для постоянной k, достигает второго максимума.

Обращаю ваше внимание на то обстоятельство, что не было бы цельности в предметах физико-химических и механических знаний, если бы у нас не было уверенности в том, что от известного рода механического сочетания движения и отношения элементарных масс веществ зависит как, с одной стороны, химическое воздействие этого вещества на другие, так, [с другой,] и отношение и изменение всяких физических свойств. Следовательно, первое элементарное следствие этого единства причин составляет то, что все свойства должны непременно находиться в известной строгой зависимости. Изучение растворов представляет наилучшее средство для того, чтобы в этом убедиться тем, кто не доверяет априорным мыслям, что нельзя осуждать, так как они были часто ошибочны. Кто желает, как говорится, убедиться по фактам, или вывести из наблюдений это индуктивное следствие для убеждения в этом, лучше всего может прибегать к растворам, потому что в них одни и те же составные начала разлагаются во всевозможных пропорциях и изменения всякого рода существуют. Следовательно, изучая эти свойства, мы можем легко найти зависимость их. Не подлежит никакому сомнению, что между расширением и гальванопроводностью, как и другими свойствами, как и вращением плоскости поляризации, существует зависимость. Те же основные точки изменения будут проявляться и в исследованиях свойств сернокислых растворов.

Когда над двумя такими примерами, как выделение тепла и гальванопроводность, станет укрепляться убеждение, тогда невольно рождается вопрос, как во всех этих столь сложных отношениях разобраться и как их уразуметь. Очевидно, здесь следует один путь. Наиболее доступное и наиболее легкое надо взять за основание и сличать с ним те изменения, которые существуют для свойств других, более сложных. Этот род рассуждений приводит к тому, что между всеми свойствами растворов серной кислоты и воды, конечно, самое простейшее и доступнейшее есть изменение плотности растворов. К нему мы и перейдем теперь.

Очевидно, что, изучая плотность саму по себе, мы должны получить некоторое понятие о тех же точках, которые проявились в выделяющемся тепле, в сжатии, здесь — в электропроводности и коэффициенте расширения, а также и других свойствах сернокислых растворов. Оттого-то я и желал вам выяснить понятие о явлениях, здесь существующих, что коренное свойство, т. е. изменение уд. веса, представляет величину, чрезвычайно легко наблюдаемую и которой всякий сам легко может достигнуть и, следовательно, изучение которой может дать вклад в науку.



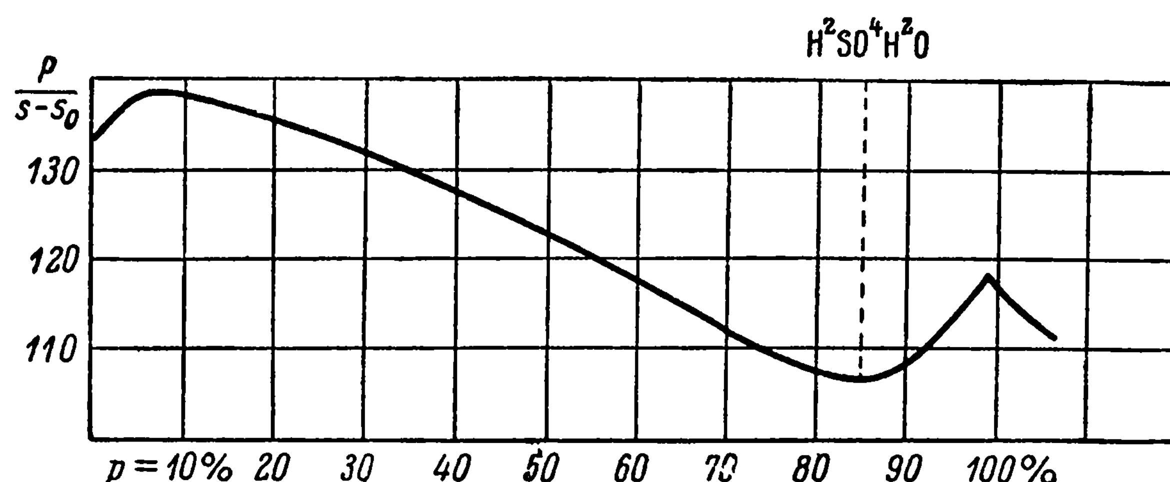
$H^2SO^4H^2O$.

В этом примере с серной кислотой я бы желал показать, что и для всякого другого тела в изучении изменений плотности раствора с составом мы будем изучать некоторое коренное свойство, видеть зависимость химических свойств, постигать то отношение, которое между физико-химическим и механическим сложением вещества существует.

Обращаясь к плотностям растворов серной кислоты, я считаю возможным после тех немногих исторических заметок, о которых я говорил прошлый раз, избежать истории предмета и прямо сообщить результаты, слич[ение которых представляет] сопоставление исправленных во всех отношениях сведений относительно изменения плотности растворов серной кислоты с изменением состава. Понятно, что эмпирический закон лучше всего выражать графически и, следовательно, откладывая по оси абсцисс процентное содержание серной кислоты, а по оси ординат уд. вес, мы получим кривую, которая будет представлять

результат наблюдений. Подобная кривая для серной кислоты не представляет никаких других, кроме двух особых, точек; и в уд. весе не будет особых точек. Сперва кривая идет слабо вогнуто, потом чуть выпукло, достигает максимума и затем опускается.

Значит, выдающихся точек две: относительный максимум и относительный минимум. Максимум отвечает тому (около $2\frac{1}{2}\%$) остатку воды, который остается после испарения или перегонки серной кислоты, т. е. наибольшая плотность соответствует как раз наиболее прочному составу [31] между водой и серной кислотой.



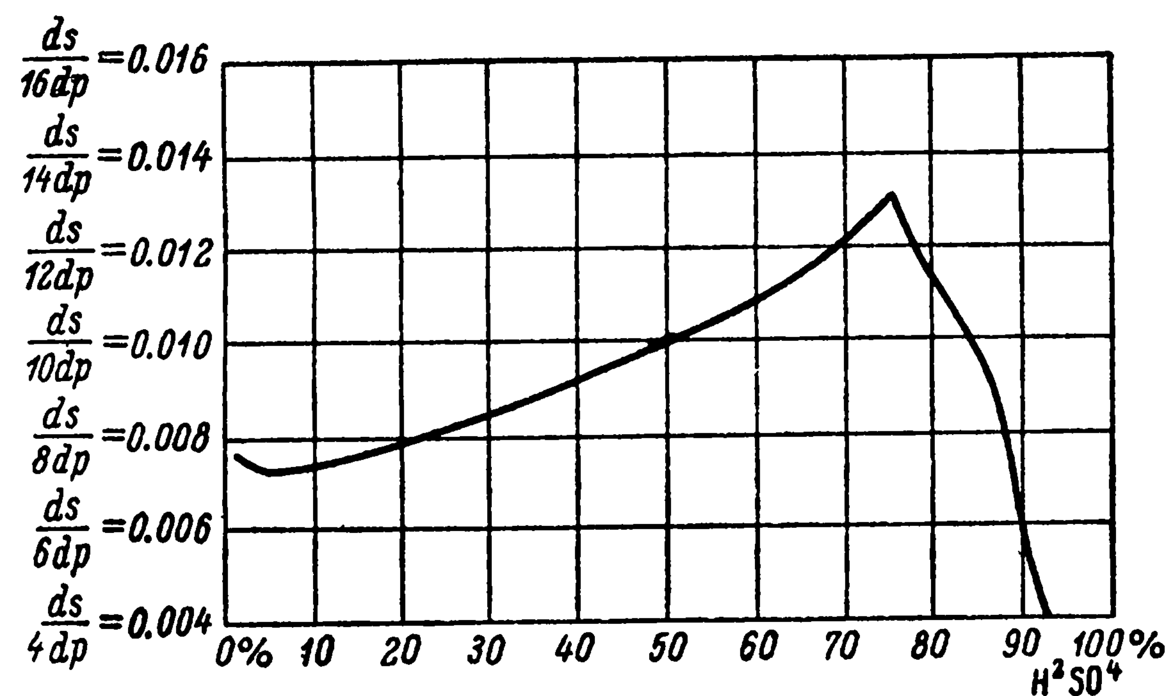
Следовательно, прочность [химическая] и плотность находятся между собой в связи, как и другие свойства, т. е. здесь опять подтверждается та общая связь физико-химических и других отношений, которая главный результат наших изучений показывает и которая намекает здесь на существующее единое начало для понимания всяких частностей, следовательно, мало поучительного в прямом результате наблюдений. Однако эта кривая представляет вогнутости и выпуклости и изменения, далеко не совпадающие с прямолинейными изменениями; и так как такого рода изменение в течении кривых может быть исследовано, [при] изучении точных разностей, свойственных кривым, и тех дифференциальных изменений, которые относительно их существуют, то и здесь надобно для разбора этой кривой приступить к этого рода изучению.

И вот ради этой последней цели я и представляю вам кривую, но в другом виде. Из курса математики вы знаете, что существует зависимость дифференциальной кривой от интегральной,

и нечто подобное этому мы и имеем в частности [здесь]. Но я постараюсь сделать эти свойства видимыми, не входя в тонкости геометрического построения. Возьмем следующее простое отношение. Ведь для каждой точки этой кривой будет известна величина, которая есть процент $= p$, и величина s. Следовательно, для каждой точки найдем следующую величину: $\frac{p}{s - s_0}$, и получится для каждой концентрации своя величина, изменения которой можно исследовать и которые можно точно так же изобразить, как и другие кривые, графически.

Здесь две главные точки выступают: относительный максимум и относительный минимум. Максимум, который принадлежит [слабой] серной кислоте, лежит около 138. Минимум лежит около 110. Здесь становится очевидным, что минимум отвечает определенному дигидрату. Относительный максимум, как видно из чертежа, отвечает не только слабому водному раствору серной кислоты, но также и моногидрату. Для того, чтобы понять, в чем тут дело, нужно знать следующее: не подлежит сомнению a priori, и изучение предмета указывает это, что вещества, составляющие раствор, уравновешены. Вода и серная кислота, как равноправные, выступают в растворе, а если это так, то при большем количестве серной кислоты и малом количестве воды мы замечаем, что существование этого максимума особенно прочно; но немудрено, что и обратно, при большом количестве воды и малом серной кислоты можно ожидать существования того же. Ленц и Кольрауш указали, что и в сопротивлении при прохождении тока существует такого же рода особенность, на которой я не хочу останавливаться. Подобным же образом и эта кривая указывает выступающие характерные точки. Мы можем взять и другую кривую, еще более резкие точки представляющую; это именно ту кривую, которая представляет производные той же кривой, т. е. $\frac{ds}{dp}$, обозначая это для тех, кто знаком с дифференциальным исчислением. Но эту величину можно понять и вообще; ведь это величина так называемая производная. Ведь уд. вес изменяется с содержанием p; он или

возвышается, или падает. Следовательно, величина эта будет изменяться от величины изменения уд. веса при одинаковых изменениях состава или при одинаковом возрастании процента будет различна. Следовательно, эта производная будет показывать не что иное, как приращение уд. веса, отвечающее приращению процентного содержания серной кислоты. Ее можно нанести в виде кривой, и она представляет следующее:



Здесь выступает особая точка, которая отвечает совершенно определенному телу, а именно тригидрату [32] $H^2SO^4 2H^2O$.

Итак, изучение всех свойств, равно как и плотности, показывает, что изменение свойств достигает особой резкости, выразительности, характерности при некоторых определенных химических составах, или при некоторых определенных отношениях молекул. Вот тот результат, который я желал, чтобы у вас укрепился.

ЛЕКЦИЯ XII

Обратимся теперь к общей стороне предмета, оставаясь все же на том частном примере, избранном для того, чтобы общая сторона предмета сделалась по возможности ясною. Изучая уд. веса и объемы, принадлежащие растворам серной кислоты, а также и другие их свойства, мы замечаем тут то, что мы называем особыми точками, т. е. в зависимости от состава раствора наблюдаются особые изменения объемов [и] уд. весов с изменением состава раствора; так или иначе по кривой происходит известного рода изменение, например достигается максимум, направление кривой становится выпуклым или наблюдается быстрый перелом, и т. д.

Например, напомню хотя бы то обстоятельство, что взяв процент состава растворов и разделив его на разность уд. весов раствора и воды $\frac{p}{s-s_0}$, мы получили кривую, которая, как мы видели, сначала восходит, идет прямою линиею и затем загибается, наконец, образует перелом и представляет таким образом три точки: максимум, минимум и перелом. Точно так же и во всех других свойствах приходилось видеть особые точки.

Прежде всего заметим следующее: если мы механически будем смешивать два тела, например два газа, во всевозможных пропорциях, то никаких особых пунктов не получается. Следовательно, это есть в общих чертах указание на то, что в растворах искать простую механическую смесь частиц было бы неправильно и несогласно с действительностью. Но в чем же здесь сущность дела? Если это не механическое сопоставление частиц,

а известного рода химическое воздействие частиц между собою, тогда мы можем вполне убедиться в этом, как уединим это тело и будем иметь его в руках с определенными свойствами, как самостоятельное. Так, когда уксусная кислота со [спиртом] первоначально образует раствор, а затем химическое соединение, и получаются эфир и вода, и эфир мы можем выделить и в совершенно самостоятельном виде исследовать, мы убеждаемся, что здесь был химический процесс. Точно так же это есть и в нашем случае серной кислоты. Здесь есть три тела, которые могут быть получены в отдельности с особыми самостоятельными признаками и свойствами, и эти три тела отвечают как раз особым пунктам, т. е. тем резким и выдающимся пунктам, которые можно заметить, исследуя изменение свойств с изменением состава. Эти три тела суть: одноводная серная кислота H^2SO^4, которая собственно и называется нормальною серною кислотою, это наиболее резкая точка и отвечает наиболее резкому веществу. Но заметим (это чрезвычайно важно заметить для того, чтобы понимать историю растворов), что это вещество признавалось испокон века, а между тем открыто было в первый раз в 1859 г. Мариньяком в чистом состоянии, а прежде серною кислотою считали вещество, содержащее некоторое количество воды.

Следовательно, хотя химизм представляет некоторое реальное существование, тем не менее, можно сказать, признают, признавали и будут признавать и то, что непосредственно не ощущается в самостоятельном состоянии. Самый лучший пример составляет фтор, который всего только в прошлом году получен в самостоятельном состоянии, а полная его самостоятельность всегда, несомненно, была и признавалась. Реальность, конечно, требуется, но она не есть единственный критерий убеждений. И эта одноводная кислота получается особым способом, т. е. к безводной кислоте прибавляют воды и, оставив кристаллизоваться, получают это тело как самостоятельное вещество.

Ясно, что оно есть совершенно особенное тело, нисколько с соседними телами, дающими раствор, не могущее быть смеши-

ваемым. Но если к этому веществу мы будем прибавлять серный ангидрид, то мы будем приближаться к пиросерной кислоте, а здесь будет замечаться ряд свойств, которые указывают, что образуется между серной кислотой и серным ангидридом род химического соединения, именно пиросерная кислота, содержащая, кроме одноводной кислоты, еще серный ангидрид SO^3 и представляющая с ним соединение. Серный ангидрид тяжелее гидрата серной [кислоты], и прибавка серного ангидрида увеличивает уд. вес серной кислоты, так что в эту сторону явление нормально; но если к серной кислоте (к моногидрату) прибавлять понемногу воды, то замечается не уменьшение уд. веса (как следует, потому что вода гораздо легче серной кислоты), а увеличение уд. веса. Вот из-за того-то, что это совершается, из-за того-то этот пункт и характерен, потому что прибавка как воды, так и серного ангидрида увеличивает уд. вес; оттого-то при известном содержании серной кислоты кривая открывает известные выпуклости или точки. Я указал на одну кривую, но это замечается и во всех других кривых. Итак, существует при смешении серной кислоты с водою, примерно с 2% воды ($H^2SO^4 \frac{1}{10} H^2O$), вещество с наибольшим уд. весом. Если мы будем прибавлять воды, то уд. вес уменьшится, будем прибавлять серный ангидрид — будет также уменьшение уд. веса, т. е. здесь будет [особая] точка. Тело это может получиться испарением или воды из слабейших растворов, или испарением серного ангидрида из сильнейших растворов, т. е. всегда после испарения это тело остается, следовательно, оно может быть реально получено, но оно не представляет простоты химического состава. Между большим числом частиц одного вещества и малым числом другого вещества существуют определенные, в некоторых случаях кристаллические, соединения.

Чтобы указать, что такие соединения известны, достаточно сказать хотя бы то, что из хлороформа [и] сернистого углерода получен целый ряд соединений. Например угольная кислота с водою дает, как показали исследования Вроблевского, кристал-

лическое соединение, но такое, которое только при определенных условиях давления и температуры существует, при изменениях же этих условий [...] [33], хотя соединение серной кислоты с 2% воды можно уединить, но способ получения его не дает возможности иметь его в чистом состоянии, чтобы установить его химический состав. Мариньяк дает этот состав, который можно изобразить так: $H^2O10H^2SO^4$. Вас не удивляет такое соединение, потому что вы знаете и другие такие соединения, где, как, например, у квасцов, 24 частицы кристаллизационной воды приходятся на частицу безводной соли. Но растворы представляют шансы в обе стороны: вода относится к серной кислоте, как и серная кислота к воде, и если к серной кислоте можно присоединить массу воды, то и к воде можно прибавить массу серной кислоты; с одной стороны, получится кристаллизационная вода, а с другой — кристаллизационная серная кислота. Это второе тело, которое хотя уединяется, но состав которого нетвердо установлен и недостаточно освещен аналогиями, и есть постоянный гидрат.

Третье тело есть дигидрат $H^2SO^4H^2O = H^4SO^5$. Это вещество отлично кристаллизуется, может быть получено в громадных кристаллах, в которых едва ли можно получить какие-нибудь соли; и если просто-напросто к серной кислоте на 100 частей по весу примерно взять 18 частей воды, или около 15 частей, потому что в серной кислоте есть вода, и выставить на холод, то вся масса закристаллизуется, и если жидкость слить, то из остальной массы при осторожном охлаждении можно получить кристаллы величиною во всю банку. Это, можно сказать, совершенно определенное тело, которое можно уединить и которому отвечает здесь минимум. То же наблюдается и в других случаях, при знакомстве с другими свойствами серной кислоты.

Но есть точки между растворами серной кислоты, которые не отвечают уединенным до сих пор телам и которые, следовательно, заставляют видеть при помощи изучения свойств растворов такие химические тела, которые, быть может, даже отдельного существования иметь не могут и которые, однако, в рас-

творах образуются и отвечают особым точкам. Из этого надо думать, что явления, внутри раствора совершающиеся, совершенно такие же для тех тел, которые уединяются, как и для не уединяющихся.

Такова по этим свойствам точка, отвечающая 100 частям воды на 1 часть серной кислоты. Например, при исследовании количества тепла эта точка представляет максимум сокращения и выделения тепла при образовании растворов серной кислоты. Эта же точка проявляется и в других свойствах растворов серной кислоты, а именно в кривой $\frac{ds}{dp}$, которая быстро меняется с изменением раствора. Эта точка резко выражена.

Есть еще особая точка, характерная тем, что она отвечает веществу $H^2SO^4H^2O$; это есть кислота, которую можно ожидать по составу серного ангидрида, потому что серный ангидрид представляет состав SO^3 и содержит кислород — элемент двуатомный, а вам известно, что присоединением воды кислород может превращаться в водяной остаток, который есть одноатомный; следовательно, на место каждого атома кислорода станет по 2 водных остатка, и получится из серного ангидрида соединение $S(HO)^6$. Такая кислота есть теоретически предельная форма, тригидрат, который можно с такою же резкостью ожидать, как и моногидрат и дигидрат. Моногидрат и дигидрат кристаллизуются, но этот гидрат не получен в отдельном состоянии. После этого нельзя было нисколько утверждать, что он не существует, а напротив, можно и должно было признавать его, и действительность оправдала предположения. Хотя мы в отдельности этого дигидрата не имеем, но это не значит, что это тело самобытно не существует.

Рассмотрение, сколько-нибудь детальное лишь в одном случае (точно так же и во всех других), показывает, что в растворах воды и серной кислоты образуется некоторая, в отдельности существующая точка, отвечающая определенному составу, что, следовательно, [определенные составы] оказываются применимыми к изучению растворов [как и] те же законы определенных

соединений, которым растворы как бы принципиально противоречат.

Прежде чем перейти к рассмотрению этой стороны предмета, считаю необходимым для убедительности вышесказанного обратить внимание на то, что если какой-нибудь определенный состав и не получен в отдельности из растворов, то справедливость его нахождения подтверждается тем, что особые точки, ему отвечающие, повторяются при изучении многих свойств. Например, изменение объема и количества тепла и производных уд. веса [по] проценту состава одинаково указывают на тригидрат; и вот это-то совпадение разных свойств убеждает, конечно, что мы находимся в области химических отношений.

Но взглянем на дело с следующей точки, с которой можно и даже должно представить себе известного рода химические отношения, проявляющиеся вообще при образовании определенных химических соединений, говоря грубо, скачками. Если масса азота, например, соединена с кислородом и образует, например, закись азота, затем, если будем прибавлять кислород, то особого тела не произойдет, пока масса кислорода не увеличится вдвое, — тогда окись азота получится, или увеличится втрое, — тогда ангидрид азотистой кислоты получится. В растворах, напротив, хотя мы имеем указания [на] определенные химические соединения, но существуют и всякие отношения между растворенным телом и растворителем, т. е. растворы относятся к классу, так называемых, неопределенных соединений, отличающихся от определенных. Те известными скачками идут, а эти во всевозможных пропорциях могут образовать однородное тело. В чем же тут дело? Мы, с одной стороны, видим коренное различие: одно подчиняется атомным отношениям, другое представляется не подчиняющимся. Но на первый раз мы в нем видим проявление тех же самых сил, те же самые определенные химические отношения. Вот где основная задача растворов: вот когда становится очевидным то значение, которое имеет изучение растворов для общего понимания всяких химических отно-

шений. В сущности и во всех других случаях замечается то же самое.

Если мы возьмем азот и кислород в средних отношениях между закисью и окисью, то образуется некоторое количество окиси и закиси: следовательно, уединением этих тел можно отделить закись от окиси, например закись растворяется в воде, окись не растворяется; закись не поглощается железным купоросом, а окись поглощается. Следовательно, благодаря этим свойствам их можно уединить. Здесь, можно сказать, мы видим, что в некоторых случаях можно уединять, а в других нельзя.

Где же, спрашивается, надо искать ключ к пониманию этих сложных отношений? Ключ к пониманию этого дает диссоциация. Если будет время, то я это явление отдельно с особой подробностью постараюсь рассмотреть, а теперь только постараюсь объяснить, какая здесь имеется связь, какое отношение.

Но для того, чтобы сущность объяснения стала совершенно ясною, будем смотреть с такой точки зрения. Все то, что мы знаем о строении вещества с химической, физической и механической сторон, приводит нас к тому заключению, что никогда в действительности ни в каком теле, ни в какой-нибудь части его, не только в части измеримой, но и в молекуле или воображаемой химической единице, на которые можно представить вещества распавшимися, нет абсолютного покоя.

Все тела небесные можно себе представить распавшимися на системы, подобные солнечной системе. Ни в одной из частей какого бы то ни было тела нельзя себе представить покоя; там покоя не существует, а существует комбинация этих тел, потому что тело есть не что иное, как повторение или комбинация одного и того же рода систем, определенное число раз повторяющихся в теле, подобно тому, как солнце наше повторяется в неопределенном количестве в Млечном Пути, который при рассмотрении его в телескоп является состоящим из мириад солнцев, среди которых наше солнце с нашею системою показа-

лось бы точно такою же единицею, какую представляет каждая единица Млечного Пути.

В теле повторяются подобные системы мириады раз с полным однообразием. Какую бы часть кристаллического тела ни взяли, везде одно и то же отношение между водою и безводною солью. Следовательно, это одна и та же система, повторяющаяся многократно. Но если может одна и та же система повторяться многократно, то почему же не повторяться и комбинации систем известным образом, как мы видим в природе. Вот главное наведение на возможность понимания растворов.

Но пойдем далее, чтобы понять сущность дела. Те силы, которые связывают отдельные частицы для образования новых целых, или те силы, которые проявляются в акте химических соединений, суть: соединение, разложение и замещение. В соединение вступают целые частицы: так, серный ангидрид с водою или хлор с этилом и т. д. Та сила, которая влечет к этому соединению, как показывает количество выделяющегося тепла и вся совокупность отношений, до такой степени различна, что, обратно, есть тела, разлагающиеся с выделением тепла, а другие с поглощением тепла. Обычно тела, разлагающиеся с поглощением тепла, суть прочные тела. Если бы они самостоятельно разлагались, то производили бы холод. В обыкновенных химических отношениях этого никогда не наблюдается, т. е. химические процессы наблюдаются в сторону развития тепла. Например, разложение воды при обыкновенной температуре не могло бы совершаться иначе как с производством охлаждения. При образовании растворов это и происходит: мы знаем или выделение тепла, или поглощение его.

Теперь я хочу указать самое существенное, из чего комбинация этих отношений уясняется. Положим, тела A и B мы приведем во взаимное прикосновение, то взаимодействие между ними начинается не при всякой температуре. Есть такой предел низких температур, при которых взаимодействие этих тел не совершается. Так, серу и железо можно оставлять между собой

в смешении и между ними не произойдет соединения; нужен краснокалильный жар для этого. Кислород и водород можно смешивать, но вода при обыкновенной температуре не произойдет. Вообразим, что мы взяли тела *A* и *B*, доведенные до такой температуры, при которой начинается соединение. В некоторых случаях для этого достаточно обыкновенной температуры, а [иногда нужна] высшая; это есть температура начала соединений или начала диссоциации, так что это значит, что тела *A* и *B* при этой температуре после некоторого низшего предела температуры начнут соединяться. При достижении этой температуры начала соединения достигаются, значит, такие условия (при подвижности частиц или атомов частиц), в которых могут отдельно существовать *A* и *B* и их соединение *AB*.

Из этого логически ясно следует тот ясный закон понятий о диссоциации, что температура начала соединения есть температура начала разложения, т. е., другими словами, кислород и водород при обыкновенной температуре не соединяются, но и вода не разлагается при такой температуре; при температуре около 1000° кислород и водород соединяются, но и вода разлагается. Следовательно, в известном пределе температуры наступает промежуток, в котором движение возможно как самостоятельных тел *A* и *B*, так и системы комбинации тел *A* и *B* или их соединения; это и есть предельная температура диссоциации. Очевидно, что, если мы имеем тела прочные, то мы должны довести их до высоких температур для того, чтобы ввести их в это состояние, в котором достигается предел диссоциации. Как отдельные тела могут существовать, так и их системы могут существовать, но чем слабее будет та сила, которою удерживается их соединение, тем более и более эта температура [начала диссоциации] может понижаться. Следовательно, мы можем иметь такие тела, которые при обыкновенной температуре находятся в пределах диссоциации, т. е. находятся в таких условиях температуры, при которых могут существовать как тела *A* и *B*, так и *AB* и разные определенные соединения *A* [и] *B* между собой.

Вот, прежде всего, самое существенное, что надо уразуметь по отношению к. растворам, это то, что растворы суть вещества, определяемые слабыми силами и находящиеся в условиях диссоциации, а потому их должно сличать только с теми определенными соединениями, которые находятся в условиях температуры диссоциации. Если мы будем сличать растворы с обычными определенными химическими соединениями, которые находятся ниже предельной температуры диссоциации, то тем мы сделаем основную погрешность. Но теперь надо убедиться в том, что растворы суть соединения тел. находящихся в пределе диссоциации. Стоит смешать растворимое тело с растворителем, раствор образуется; но стоит понизить температуру этого раствора, происходит разложение; вода выделяется в виде льда, и, если раствор был насыщенный, выделяется соль или растворенное тело, т. е., другими словами, при обыкновенной температуре растворы находятся в пределах температуры диссоциации. Далее, при понижении температуры наступает такое соединение, которое, однако, будет оставаться в условиях температуры разложения и будет вследствие этого легко разлагаться; таковы соединения растворимых солей с кристаллизационной водой, всякие соединения серной кислоты или серного ангидрида с водою.

Понимая в этом смысле растворы, спрашивается, как нам схватить всю совокупность тех отношений, которые здесь существуют? Это можно сказать самым простейшим образом: совокупность этих веществ выразится сложной ассоциацией частиц. В растворе находится подвижное равновесие между соединяющимися и разлагающимися телами, между образованием и постоянным, так сказать, распадением комбинационных соединений. Оттого-то раствор не представляет признака химического соединения, оттого-то в н[ем] образуются особые пункты, которые при известных отношениях вещества образуют резкие перемены свойств. Я надеюсь, что эти общие понятия о растворах уяснятся еще более, когда мы перейдем к изложению явлений диссоциации, потому что я понимаю, что для ближайшего

знакомства с явлением диссоциации все отношения, здесь существующие, будут оставаться не совсем ясными, но прежде, чем приступить к этому предмету, я постараюсь сообщить еще несколько особых глав из химической динамики, потому что то, что я говорил до сих пор, относилось к химической статике.

В таком курсе нельзя систематически изложить, а только [дать] отрывки из статики, точно так же несколько отрывочных мыслей я постараюсь сообщить из динамики.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПО УДЕЛЬНОМУ ВЕСУ



Памяти матери,

Марии Димитриевны Менделеевой

Это исследование посвящается памяти матери ее последышем. Она могла его взростить только своим трудом, ведя заводское дело; воспитывала примером, исправляла любовью и, чтобы отдать науке, вывезла из Сибири, тратя последние средства и силы. Умирая завещала: избегать латынского самообольщения, настаивать в труде, а не в словах, и терпеливо искать божескую или научную правду, ибо понимала, сколь часто диалектика обманывает, сколь многое еще должно узнать и как при помощи науки без насилия, любовно, но твердо, устраняются предрассудки, неправда и ошибки, а достигаются: охрана добытой истины, свобода дальнейшего развития, общее благо и внутреннее благополучие. Заветы матери считает священными

Д. МЕНДЕЛЕЕВ

Окт. 1887.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Растворы составляют еще не решенную важную задачу естествознания, потому что, будучи химическими соединениями, они не подчиняются законам атомизма или кратных отношений и не представляют таких скачков и разрывов, какими своеобразно отличаются определенные химические соединения. Оттого, прилагая и развивая атомическое учение, в химии или молча пропускают растворы, или говорят о них как о механическом смешении разнородных частиц, подобном скоплению однородных частиц в однородные тела. В том и другом случае ничего в растворах не предвидят, их изучают, но ими не обладают, хотя пользуются на каждом шагу.

Уже более двадцати лет предмет этот меня глубоко занимает, и во мне растет убеждение, что для понимания растворов следует преимущественно и точно изучить их уд. вес, как наиболее легко измеряемое, механическое свойство, притом именно со стороны дифференциальной, т. е. следует изучить изменение уд. веса с переменою содержания. Заметив ныне, при таком способе исследования растворов, «особые точки», разрывы и влияние произведения масс, характерные для определенных атомных соединений, я укрепил в себе представление о природе растворов, сводящее их к обычным случаям химического взаимодействия и к определенным, атомным соединениям, подобным — быть может тождественным — с соединениями, содержащими кристаллизационную воду, и в этом вижу главный вывод моего исследования. Но до теории растворов еще далеко. Надобно

испытывать разные гипотезы, и моя есть одна из возможных, кажущаяся ныне для меня наиболее способною удовлетворить существующему запасу данных. Отлагать ее изложение до выработки чего-либо более уверенного я считал себя не в праве, потому что решение точное и несомненное может доставить только совокупный труд многих, под влиянием более или менее развитых гипотез, из которых должна выработаться теория растворов. Она предскажет их свойства.

Плотность растворов не в первый раз выступает здесь как метод изучения природы растворов. Лангберг, Копп, Кремерс, Томсен, Бертело и многие другие обрабатывали уже этот предмет, но мне кажется, что здесь в первый раз является та особая точка зрения, с которой представляются мне изменения уд. веса с переменою состава. Этим объясняются как недостатки моего труда, так и та медленность, с которою он подвигался вперед, хотя я отказался пока от личной разработки опытной стороны предмета, чтобы иметь бо́льшую свободу выбора и суждения. Читатели увидят в изложении, особенно в трех первых главах, как мои усилия тесно связаны с тем, что до сих пор сделано, а теперь я постараюсь в немногих словах передать мое представление о растворах и те приемы, при помощи которых я старался облегчить будущим исследователям путь к пользованию уд. весами растворов как для их теории, так и для практического применения. Если мои взгляды окажутся неверными, то быть может мои численные выводы, относящиеся к растворам, ранее меня изученным, но не обобщенным, помогут найти вернейшие воззрения и позволят избегнуть ошибочных, столь легко возникающих при первом приступе к растворам, как предмету поныне темному и по всей сложности чрезвычайно трудному.

Взаимодействие веществ определяется силами, свойственными малейшим их частям, т. е. теми движениями, в которых находятся атомы элементов — внутри частиц и самые частицы, вещество образующие. Оно кажется мертвенно неподвижным лишь потому, что законы, управляющие движением частиц и атомов, ограничивают область возможных перемещений, как законы дви-

жения небесных светил сдерживают их системы. Так, планеты со спутниками и солнцем составляют одно неизменно целое, внутри которого, однако, происходят разнообразнейшие движения. Совокупность миров или Млечный Путь, как совокупность частиц, только кажутся совершенно недвижными. Закономерное движение частей в целом, на вид недвижном и мертвом, составляет частный случай подвижного равновесия. Весь мир находится в этом состоянии подвижного равновесия.

Массы разнородных тел, приведенные в прикосновение друг ко другу, могут в своих системах или частицах остаться неизменными или же дать новые системы или частицы. В последнем случае совершается акт химического изменения, происходят новые частицы, иные подвижные равновесия. Такое же изменение в подвижном равновесии может совершиться без воздействия посторонних тел, чаще всего от перемены температуры, потому что тепло, изменяя запас живой силы движения, может служить к нарушению прежнего подвижного равновесия и к тому, что наступят условия образования иных систем или переустройства начального расположения частей. В этом причина и диссоциации. Даже само химическое воздействие разнородных тел, как показывает опыт, наступает только при известном температурном состоянии веществ. А потому химические изменения, а между ними и соединения, зависят настолько же от природы атомов, насколько и от температуры. Оттого-то диссоциация, как показал с самого начала Генрих Сен-Клер Девилль, представляет столь много сходства с испарением.

Как существуют жидкости различной степени летучести или газы различной температуры сжижения, так должно ждать и сложных химических соединений с разнообразнейшими температурами начала диссоциации. Кремнезем или известь до сих пор никто не наблюдал в состоянии диссоциации, вероятно, потому только, что начало ее для этих тел лежит выше доступных опыту температур. Вода диссоциирует уже при 800°, четыреххлористая же сера и масса других тел — при температурах ниже 0°. Таковы, вероятнее всего, и все те определенные слож-

ные тела, которые образуются при химическом воздействии, называемом растворением.

Диссоциация может совершаться при всех состояниях вещества. Лучше всего она видна и изучается, когда хотя одно из входящих или образующихся тел газообразно. Но, конечно, диссоциация может происходить даже и в твердых телах, тем более в жидкостях, т. е. в том случае, когда начальная и окончательная системы остаются в твердом или жидком виде. Как же иначе объяснить хотя бы закаливание или отпускание стали? Ибо несомненно, что химическое распределение при этом меняется, а твердое состояние сохраняется. В твердых телах, а тем более в жидкостях, должно признать — даже по опыту — подвижность частей того же рода, как в газах, где самостоятельное движение частей легко доказывается нагляднейшим образом. Растворы представляют жидкие диссоционные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по природе составляющих начал.

Сложное тело при температурах ниже начала диссоциации остается химически неизменным, но при температурах высших, т. е. при температурах диссоциации, сложное тело не только распадается на свои составные начала, но и образуется из них. Это значит, что тогда между числом частиц свободных и частиц согласно движущихся или соединенных наступает подвижное равновесие. Его надо представить изменяющимся с температурою и относительною массою так, что при повышении температуры число свободных частиц составных начал увеличивается, а при понижении уменьшается до того, что при низшем пределе диссоциации все могущие соединяться частицы образуют сложное тело. При данной же температуре, если она выше диссоционной — начальной, некоторое число частиц сложного тела будет разложено, другая часть останется в соединении. Получится, значит, ассоциация различных частиц: AB, A и B. Если изойдем из A и B или из AB, — относительное количество частиц AB и A

и B будет то же. Но оно может изменяться, если, взяв большее число A, не увеличим B, потому что прибавленные частицы A, не находящие соответственной массы частиц B, будут изменять запас живой силы, частоту сближения с B и, следовательно, относительное количество AB, т. е. не разложенных или согласно движущихся частиц сложного тела AB. Таким и представляется мне раствор. В нем ассоциированы частицы растворителя и его непрочного, диссоциированного соединения с растворенным телом, а потому — и частицы этого последнего. При обыкновенной температуре эти соединения происходят, при ней и разрушаются. Частицы растворителя, в этот момент находящиеся в соединении, в следующий момент могут делаться свободными, чтобы опять вступить в согласное движение с частицами растворенного. Остаются еще многие неясные пункты, но больше со стороны теории жидкого состояния вещества. Химическая сторона растворения рисуется отчетливо и требует следствий, например: 1) изменение плотности должно быть пропорционально произведению масс, т. е. должно выражаться параболическими функциями между определенными соединениями, в растворах образующимися, и 2) при низких температурах растворы будут распадаться на определенные соединения. Оба эти следствия могут подвергаться опытной проверке. Проверку первого выполняет предлагаемое исследование, исследования же второго рода я постараюсь выполнить, когда заготовлю необходимые для того средства и если будет на то фактическая возможность.

Представление о растворах как о продуктах диссоциации определенных химических соединений давно развивалось в моей голове, но оно вступило в новую фазу, когда я стал обрабатывать материал, собранный мною для установки твердых данных об отношении между составом растворов и их уд. весом. Этот материал пришлось прежде всего разобрать систематически, а именно сделать данные разных исследователей взаимно сравнимыми, чтобы достичь вероятнейшего вывода. Для этого *все уд. веса приведены к взвешиванию в пустоте*, *отнесены к воде при наибольшей плотности*, т. е. при 4° Ц, и сличены при оди-

наковом составе. Сперва (гл. II, растворы NaCl) я хотел принять температуру 20° Ц за нормальную для изучения уд. веса растворов, т. е. хотел приводить к $\frac{20^\circ}{4^\circ}$, потом (гл. III, растворы H^2SO^4) принял за нормальную температуру 0° (приводил к $\frac{0^\circ}{4^\circ}$), как такую, расчет от которой наиболее прост для перехода к другим температурам, но наконец остановился на температуре в 15°, как такой, около которой существует наибольшее число данных. Поэтому все данные,[1] начиная от гл. IV (растворы спирта), приведены к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$. Так как везде, где мне были известны данные для расширения растворов, они мною приведены и обработаны, то имеется возможность, исходя из данных для $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, узнать уд. вес при других температурах. Приведение существующих наблюдений в сравнимый и однообразный вид, вместе с определением температурных влияний (способы описаны в первых главах), составило главную причину продолжительности работы, потому что потребовало утомительных, а иногда и сложных расчетов, которые в большинстве случаев пришлось проверять, чтобы не было арифметических погрешностей. Пришлось многие расчеты и вновь переделывать, потому что сперва я выражал состав химическими формулами, а потом процентами. При всем внимании к делу я едва ли избег погрешностей счета, но больше всего я остерегался впасть в погрешность методов и соображений. Их выработка, замена одних другими, испытание того, что считал наиболее подходящим, заняли так же много времени, как и расчеты для приведения к одним единицам, к одной температуре и к одинаковому составу. Читатель увидит, сравнивая гл. II, III, и IV, что, например, для выражения расширения растворов я последовательно изменял приемы и остановился

---

[1] Для растворов NaCl вновь все данные перечислены в § 116 при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, а для серной кислоты в § 142а, так что теперь все растворы сведены к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$.

на том, который считаю наиболее простым и наглядным. В этом отношении полезно упомянуть еще и о том, что, приступая в 1883 году к исследованию, я предполагал подробно обсудить существующие данные для расширения водных растворов и установить эмпирические законы. Попытки к этому можно заметить по тому развитию, какое дано этому предмету в гл. II. Но затем задачу эту я счел надобным оставить, не только ввиду недостатка точных данных для широких пределов температур, но особенно потому, что главный интерес исследования — отношение между составом и уд. весом растворов — поглотил все мое внимание. Приступая к своему труду, я предполагал свести все данные к вероятнейшим эмпирическим выводам, но не считал возможным ныне вдаваться в теоретическую сторону предмета. Мне желательно было, во-первых, дать практике достовернейшие числа для пользования при определении состава по уд. весу, во-вторых, собрать в одно целое весь сколько-либо выдерживающий критику материал, касающийся уд. веса растворов, — чтобы это свойство, лучше, скорее и точнее всяких других определяемое, легло в основание при проверке гипотез растворов, как обычнейших химических явлений, не поддававшихся химическим обобщениям. И старался не жалеть труда для приведения в стройную систему существующего запаса данных — лишь бы получились числа, на которые можно было бы опираться. Для приведения в стройную систему сведений об уд. весе растворов данного тела, при изменении его содержания, я воспользовался (гл. II) гиперболической зависимостию между уд. весом и частичным составом. Масса растворов (более 50 солей) была уже разочтена мною по этому способу, уже мне казалось, что можно подметить известную правильность, когда я приступил к растворам серной кислоты и спирта, где оказалось невозможным достичь с гиперболическою зависимостию даже эмпирической простоты, не говоря уже о внутреннем смысле дела. Тогда-то замечены были мною два обстоятельства, заставившие весь труд начать снова и сведшие мои намерения к другому концу. Во-первых, я заметил «особые точки», выдающиеся при изучении других свойств — как

в изменении расширения, так и в изменении плотностей, и они оказались столь близкими к определенным соединениям, что невольно требовалась гипотеза, столь часто, однако, отвергавшаяся, — о совпадении их с определенными соединениями между водою и растворенным телом. Во-вторых, расследуя производные $\frac{ds}{dp}$ или приращения уд. веса (s) при возрастании процентного содержания (p) растворенного тела, мне бросилась в глаза изломанность кривых, эти производные выражающих, и я опять невольно прибег к гипотезе о том, что места перелома совпадают с определенными соединениями между водою и растворенным телом. Оказались и разрывы сплошности, т. е. скачки, которыми химизм так резко отличается — со времени Дальтона. Тогда теоретическая близость растворов со слабейшими, но строго определенными соединениями, поглотила все мое внимание и заставила придать всему труду совершенно иной характер, чем предположенный сначала. Теоретическая сторона растворения, занимавшая меня еще в 60-х годах, когда я для нее определял уд. веса растворов спирта, служа основным мотивом начатого исследования, все время была у меня в виду, а при изучении растворов серной кислоты и спирта попытки разного рода, отчасти изложенные в гл. III, оказались разрешающимися тою гипотезою о природе растворов, которая выставлена выше и развита в различных частях исследования. Существование «особых точек» в свойствах растворов, совпадение их с определенными соединениями, если не всегда, то во многих случаях, и применимость гипотезы о прямолинейности производных $\frac{ds}{dp}$ были теми поворотными пунктами, около которых изменились мои предначертания, относившиеся к концепции этого исследования. Хотел труд свой сделать лишь сборником проверенного материала для суждения о зависимости уд. веса растворов от состава, а теперь мое исследование выступает как попытка осветить гипотетическим воззрением всю совокупность данных о растворах. Предмет остался тот же, но прием получился иной, в растворах стал искать и видеть «особые точки», определенные соединения,

прямолинейность производных, разрывы сплошности, условия подвижного химического равновесия или ассоциацию и диссоциацию. Знаю, что вместо уверенности и законченности, какую получило бы мое исследование, если бы оно ограничилось аналитическою или практическою стороною предмета, теперь оно стало полно предположений, нуждающихся еще в дальнейшей проверке, а потому не имеет облика законченности, но не решаюсь его оставить в портфеле, передаю в том виде, в каком дело развивалось у меня самого. Пусть выступит оно уже теперь в виде последовательного развития мысли, без облика законченности, пусть вызовет сопротивление, противореча по виду обычным учениям о растворах как физико-механических агрегатах,[1] все же лично меня предмет этот долго занимал, и найденное разрешение во мне покончило сомнения. Теперь мне ясно и уже несомненно, что растворы управляются обычными законами химического воздействия, что в них сокрыты те же определенные соединения, которыми так сильна химия, что здесь, несмотря на кажущуюся последовательность изменения свойств, существуют свои скачки, свои разрывы сплошности, и что впереди химия растворов произведет свое влияние не только на понимание сплавов,

---

[1] В действительности же проводимые мною гипотезы суть только новые формы развития давно принятой мысли, потому что самое представление об атомах уже по существу своему все химическое сводит на механическое. И в этом величайшее значение атомизма, так как наука по своей природе все, вновь узнаваемое, должна сводить к ранее постигнутому. Математика развивалась ранее механики, астрономии, физики, а потому эти последние сводятся на математику, а сущность астрономических, физических и химических учений выражается в представлениях механического свойства, потому что по простоте начал и очевидности явлений механика развилась ранее других опытных знаний. Астрономия старше физики и химии, и вот наши представления об атомах и частицах суть ни что иное, как перифраз астрономических представлений о звездах, солнцах, планетах, спутниках и кометах. В науке, как в жизни, царствует строгая историческая последовательность движения. По ней физиология и биология, как оно и есть, должны свои учения сводить к физике и химии. Должно этого ожидать — по духу истории человеческой мысли.

изоморфов и тому подобных так называемых неопределенных соединений, но и на понимание обычнейших явлений химической природы, а особенно процессов, совершающихся всегда почти при помощи растворов, в организмах. Словом, не считая свой труд созревшим, свою мысль о природе растворов как продуктов диссоциации сознаю в себе уже настолько укрепленною, что решаюсь ее отдать в этом труде на общее суждение. В наиболее резкой форме моя мысль станет, думаю, ясною, если скажу, что кислород, соединяясь с водородом, дает очень стойкую в диссоциационном отношении воду, соединяясь же с водою, хотя не прямо, а косвенно, — дает нестойкую перекись водорода. И ничто не заставляет отказать кислороду в способности давать с водою еще иное соединение, гораздо менее стойкое, чем перекись водорода, но способное прямо происходить из воды и кислорода, а признав эту возможность и почти полное распадение этого воображаемого соединения при обыкновенных температурах, мы поймем растворы кислорода в воде как случай распадения нестойкого химического соединения. Если раствор кислорода в воде не тождествен с раствором перекиси водорода, то ведь мы знаем и множество других случаев, когда два тела, соединяясь взаимно, дают разные продукты или оттого, что соединяются в разных пропорциях, или от изомерии, а здесь даже по термическим свойствам ясно, что мы имеем дело с разными телами: перекись водорода — тело эндотермическое, а растворы, по-видимому все, происходя, выделяют тепло, если принять во внимание скрытую теплоту перемены состояния. Не в таком крайнем примере, как этот, должно искать индукцию и проверку мысли, а в обычных, хорошо изученных растворах; и если для них изменение плотностей удается выразить иными, чем мои, гипотезами и с точностию еще большею, — я оставлю свои предположения, следуя примеру естествоиспытателей, признававших доказанное противниками и тем доказавших, что они искали истины, а не самообмана. Но одних соображений для этого мало, необходимы новые измерения и новые расчеты уд. весов.

Мне бы хотелось теперь многое переделать в первых трех главах моего труда,[1] но я их оставляю в первоначальном виде как свидетельство о тех мыслях, исходя из которых я мог дойти до тех заключений, какие составляют сущность исследования. Химизм растворов, диссоциационные в них явления и их отношение к определенным соединениям с водою — всегда казались мне теми сторонами предмета, которые обыкновенно упускаются из виду, а между тем дают путь к пониманию растворов. С этими понятиями я уже приступил к исследованию. В те три или четыре года, в которые продолжалась предпринятая работа, во мне созрели вместо неопределенных ожиданий или предчувствий совершенно конкретные образы и формы. Внимательный читатель найдет отражение этой перемены в моем труде, так как первые две главы, написанные в 1884 г. и публикованные в «Вестнике промышленности», совершенно ясно показывают первоначальный план моего исследования, а последние главы, написанные в 1887 г., выражают современное мое отношение к предмету. Но хотя новые интересы оторвали мое внимание от начальной цели, они ее не устранили, они, как я думаю, достижение ее облегчили и сделали, надеюсь, более вероятными те эмпирические выводы, каких хотел я с самого начала достичь своим исследованием. В гл. IV — о растворах спирта — это станет ясным: уд. веса при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ и их температурные изменения оказались управляемыми, в сущности, одним и тем же общим началом, а потому эмпирический вывод (или уд. веса при данном содержании спирта) теперь стал более

---

[1] Но и теперь, когда я признаю прямолинейность производных $\frac{ds}{dp}$ между определенными соединениями, предполагаемыми мною в растворах, я, как прежде, отрицаю всякую возможность выразить параболами зависимость уд. веса от частичного состава (n) или всю совокупность данных о растворах, например спирта в воде, как этого хотел достичь Гуго Шифф. Он был фактически недалек от истины, но природу растворов понимал только по обычному физико-механическому представлению, а потому его труды (§ 22) имели лишь очень слабое влияние на историю растворов.

достоверным, чем мог быть при одном, так сказать, алгебраически строгом, но сухом отношении к запасу опытных данных. Притом и это алгебраическое отношение к опытным данным не может, как известно, обойтись без сокрытых гипотез, например без гипотезы о мере и природе погрешностей, свойственных отдельным числам опыта. Вводя новые гипотезы, я стараюсь ясно выделять эмпирически достоверное от гипотетически вероятного, проверенное и утвержденное от наблюденного отрывочно и ходячего, повторенно высказываемого, но не опирающегося строго на действительность, а потому, строго говоря, начальная цель — дать в руки исследователей сличимый и вероятнейший материал — не утрачена, но теперь выводы этого рода стали средством, а не целью. Целью теперь стало уяснение природы растворов при помощи достоверных сведений об уд. весе растворов.

Ни одно из статических или динамических, интегральных или дифференциальных свойств (§§ 1, 67) растворов не известно в наше время с такою степенью точности, как уд. веса, и можно думать, что такое же отношение сохранится еще долго впредь, потому что по мере усовершенствования способов наблюдения диффузии, насыщения, гальванопроводности, упругости, показателя преломления, вращательной способности, теплоты образования и тому подобных отношений растворов станут совершенствоваться и способы определения уд. веса. А так как растворы все же близки по слабости действующих в них сродств к механическому смешению, то лишь чрез точнейшее наблюдение свойств можно надеяться постичь их природу, ибо иначе, при возможности грубых опытных погрешностей, нельзя будет отличить эти последние от погрешностей мышления, приложенного к пониманию природы растворов, чему доказательство видим в истории сведений о зависимости уд. веса растворов от их состава (гл. III). Поэтому я особенно настаиваю на примере растворов спирта, подтверждающем принятые мною гипотезы, так как между всеми растворами они изучены наиболее точно и многократно, как того требовала практически важная алькоолометрия. Если бы мое исследование назначалось исключительно

для развития гипотезы растворов, оно должно было бы ограничиваться лишь немногими примерами хорошо изученных растворов. Но я рассматриваю даже такие растворы, как $CuCl^2$, $AlCl^3$, Fe^2Cl^6, CrO^3 и т. п., хотя в точности их уд. веса ныне не может быть никакой уверенности, и, конечно, для гипотезы о растворах эти случаи не могут ныне иметь значения. Но там, где точность определений увеличилась или чрез удобство получения определенных растворов (например, при $BaCl^2$, KNO^3), или чрез число тщательных наблюдений (например, для слабых растворов серной кислоты), применимость гипотез, положенных в основу моего исследования, возрастала. Это много помогло укреплению убеждения во мне самом.

Исследования уд. весов растворов могут быть много более точными, чем ныне, и если мой труд возбудит появление таких определений, придав им не один практический, но и теоретический интерес, то уже этим одним вознаградится. А так как дело изучения уд. веса растворов в сущности очень простое и легко доступно, хотя и требует много времени и труда, то, вводя в это дело теоретический интерес, я имел между прочим в виду призвать к нему те молодые силы, которые часто жалуются ныне на недостаток научных дел, легко выполнимых и могущих внести хоть малый, но прочный вклад в научную сокровищницу — без больших материальных пожертвований. Новая область дел с растворами ясна. Точных данных, очевидно, мало. И пусть новые точнейшие и обширнейшие приложатся к современным, здесь, в этом исследовании собранным, и пусть над материалом более совершенным, чем ныне доступный, совершенствуется понятие растворов. Ныне возможно, например, для глицерина довольствоваться двумя параболами, чтобы знать плотность всяких растворов глицерина и признавать лишь одно определенное соединение $C^3H^8O^3 3H^2O$. Быть может, это зависит только от недостаточной отчетливости данных и от слабости сил, действующих между водою и глицерином. Ныне можно признать разрывы сплошности не только, например, при переходе от дымящей серной кислоты к водной, содержащей более воды, чем

H^2SO^4, но можно видеть разрывы и при двугидрате H^4SO^5 и при тригидрате H^6SO^6, а может быть здесь нет уже разрывов. Даже в самом понятии о прямолинейности производных можно представить, при усовершенствовании методов изучения, такие же изменения, каким подвергается множество законов природы. Так, закон Бойль-Мариотта при усовершенствовании способов наблюдения сжимаемости газов должен представляться состоящим из быстро сходящейся строки, первый член которой открыт и выражен законом Бойль-Мариотта, второй — опытами над отступлениями от него и выражен лучше всего Ван-дер-Ваальсом. Нельзя думать, что дальнейшее изучение не заставит принять еще дальнейшие члены того же ряда, хоть и другого порядка. Мне кажется, что то же должно случиться с растворами. Ныне запас данных ограничивается точностию до ± 0.0002 в уд. весе в самом лучшем случае, а часто погрешность во много раз больше, и при точнейших методах предстоит, без всякого сомнения, усовершенствовать и воззрение на растворы. Механическое представление о них есть первое, грубейшее, приближение; ныне, как стараюсь доказать, им ограничиться нельзя, необходимо принять химическое воздействие и определенные соединения, но они еще не изучены, они еще суть только «мнимые», и когда их реализуют,[1] изучат и увеличат точность наблюдений, без сомнения, многое придется усовершенствовать в самом понятии о природе растворов и о тех причинах, от которых зависят «особые точки» растворов, прямолинейность производных (и в ней, быть может, окажутся свои особые пертурбации) $\frac{ds}{dp}$ и разрывы их сплошности, но я верю в то, что уд. вес растворов, как и другие их свойства, всё более и более, при дальнейшем изучении предмета, станут искоренять убеждение о механической простоте растворения и всё определеннее и яснее, реальнее и несомненнее станут убеждать в существовании чистого химизма при акте

[1] Быть может, некоторые из определенных соединений, отвечающих растворам, совершенно нельзя будет уединить.

растворения. Изучение реакций растворов разной концентрации, исследование влияния низкой температуры на растворы, разработка сведений о сплавах и т. п., быть может, внесут в этот предмет новый свет еще в большей мере и скорее, чем точнейшее изучение статических свойств растворов.

Сводя итог узнанного о растворах, я вижу ясно, сколь многое еще предстоит разрешить и сколь не полны еще наши гипотезы, ныне возможные, об разных сторонах растворения. А растворы и их образование играют роль первостепенную не только в природе, называемой мертвою, но и в организмах, а также и в технике, они же существуют в стекле и сплавах — когда они жидки, их уяснение должно многое сделать ясным. Но пусть гипотезы, сейчас существующие, или те, которые предлагаются в этом исследовании, окажутся недостаточными, все же их роль существенна как возбудителей пытливости, как стимулов дальнейшего опытного изучения и более совершенных и действительности отвечающих попыток мысли. Самому мне уж не сделать многого из того, что хотелось бы выполнить, и если я упоминаю о том, что желаю собрать возможно точный материал об уд. весах слабейших растворов да изучить влияние холода на растворы, то делаю это преимущественно для того, во-первых, чтобы демонстрировать, как необходимы новые наблюдения для утверждения выводов, ныне кажущихся вероятнейшими. Таков путь всего естествознания, которое вероятное пытает следствиями и только после многообразной проверки признает сперва достоверным и лишь потом несомненным, уверенность в котором простирается до всех отдаленнейших следствий и до применения к другим областям. Во-вторых, желание высказать свои предположения об новых, дальнейших опытах определяется во мне научным обычаем, основанием которому служит то соображение, что при продолжительном изучении предмета становится очевидным недостающее, и если самому не придется его выполнить, упоминание о нем может помочь пытливости других, более свободных, новых сил. Лично закреплять за собою право упоминаемых мною новых исследований я вовсе не желаю, хотя и такой

прием применяется в современной научной литературе. Быть может, иные дела и отношения или заставят действовать, или увлекут меня в другие области. Притом существующее положение и года мои не позволяют уже надеяться на возможность долго оставаться в той близости к лаборатории И. С.-Петербургского университета, которая облегчает научную пытливость. Совет этого университета два года тому назад дал мне возможность, ассигновав средства, издать этот труд; его поддержке моих слабых усилий стать в уровень научной современности я обязан и во всю мою более чем тридцатилетнюю деятельность в среде университета, а потому я считаю долгом выразить здесь глубокую благодарность Императорскому С.-Петербургскому университету, ассоциация сил которого давала мне долю своей силы.

Научный труд безграничен, никогда не закончится, всегда возбуждает, а жизнь оставляет, так или иначе, но часто за штатом, лишает свободы выбора, ограничивает и требует непреклонно и решительно кончать незаконченное, даже переходить от одного привычного и любезного к другому, быть может неприветливому, а во всяком случае еще незнаемому. Это потому, что в мире всюду рядом живут стремления к ассоциации и диссоциации и все, с виду неподвижное или нестройное, составляет лишь формы царствующего везде подвижного равновесия.

Окт. 1887. *Д. Менделеев*

Глава I

ПОНЯТИЯ, ПОЛОЖЕННЫЕ В ОСНОВУ ИССЛЕДОВАНИЯ

§ 1. Растворами называют однородные жидкости, содержащие разнородные вещества и в числе их жидкость (называемую растворителем), которой можно прибавить беспредельно много — без нарушения однородности, естественно наступающей в силу того рода химического взаимодействия, которое определяет образование растворов как особого вида неопределенных химических соединений.

Подобным образом должно определять растворы в настоящее время, когда их природа, несмотря на массу имеющихся исследований, еще все-таки недостаточно ясна. В самом деле, однородные парообразные смеси или однородные твердые тела никто не называет растворами. И если раствор переходит в пар или твердое состояние, его уже не считают раствором. Эта возможность перемены состояний, свойственная некоторым растворам, служит указателем тесной связи, существующей между растворами и определенными химическими соединениями. Так, водные растворы соляной кислоты состава от $HCl6H^2O$ до $HCl8H^2O$ перегоняются при постоянной температуре, высшей, чем температура кипения воды. Так, раствор поваренной соли состава $NaCl10H^2O$ при холоде —23° целиком кристаллизуется. Неоднородная эмульсия, например масла в миндальном молоке, раствором не называется, хотя составляет механический прототип раствора. Раз достигнутая, быстро ли — искусственным взбалтыванием или медленно — по-

степенным проникновением (диффузиею) однородность растворов не нарушается действием тяжести или ей подобных механических сил, как нарушается однородность эмульсии.[1] Если эмульсия или однообразная смесь всяких паров и газов служат механическим первообразом растворов, то в то же время они составляют механический тип и всяких химических соединений, потому что и эти происходят под влиянием внутренних сил, влекущих неоднородные тела к взаимному проникновению. Если не всякие два тела действуют химически друг на друга, то ведь и не всякие же два тела, из которых одно есть жидкость, образуют раствор и даже не всякие две жидкости друг с другом дают эмульсию. А если всякие два газа смешиваются более или менее скоро между собою, образуя однородную массу, то это зависит лишь от того, что частицы газов, значительно друг от друга удаленные, свободно движутся под влиянием того запаса живой силы, который они при своем образовании поглотили в виде тепла. У жидкостей частицы сближены, их взаимное притяжение (сцепление, капиллярные силы) чрез то наступило, а внутреннее движение ослабло и ограничилось, так как и запас живой силы стал менее, чем у газов. Проникновение одних частиц в среду других, при растворении происходящее, определяется, таким образом, в жидкостях лишь

[1] Действием центробежной силы или просто отстаиванием — масло из эмульсии выделяется, а из раствора — нет. Мысль, которую высказывали не раз — отделять составные начала нефти действием центробежной машины, на основании неравенства их плотностей, — может явиться только при незнакомстве с силами диффузии, действующими в растворах и их однородность производящими. Мера этих сил, а потому и скорость естественного проникновения — весьма различны в разных растворах, но при всей малости этих сил они, как молекулярные силы, успешно борются и побеждают механические силы, а раз одержав над ними верх — уже более не сравнимы с ними, потому что в них действует хотя малая сила, но на неизмеримо малом расстоянии, а потому растворы поддаются только действию других молекулярных же сил. Опыт это все подтверждает не только вообще, но и в частности по отношению к нефти. Для убеждения в этом я делал однородные смеси из керосина и тяжелого нефтяного масла, и они не показывали следов разделения при долговременном покое (см. ЖРФХО, 1881—1883).

разностью сил, действующих между разнородными и однородными частицами, и может совершаться лишь при существовании особой силы химической природы, влекущей разнородное к образованию однородного. Вся разность между настоящими типическими растворами и настоящими типическими определенными соединениями состоит, как можно думать, только в том, что первые происходят от движения, свойственного частицам, массу тел образующим, или оттого, что, во-первых, действуют силы, целым частицам свойственные, воде, например, и соли, а, во-вторых, взаимодействие частиц определяется силами, свойственными атомам, частицы образующим, например водороду и кислороду воды, с одной стороны, а с другой — металлу и галоиду соли. Иначе сказать, вторые совершаются на счет движения, свойственного атомам, внутри частиц. Но, во-первых, атомные силы определяют частичные, во-вторых, взаимодействие атомов не может наступить без сближения частиц, в-третьих, степень сближения и согласного движения сблизившихся частиц и атомов, или напряжение силы, сближение производящей, может быть весьма разной меры, а потому между настоящими определенными соединениями, например перекисью водорода, содержащей кислород и воду, и настоящими, типическими растворами, например раствором кислорода в воде, нельзя вообще означить резкой границы, хотя в типических примерах разность очевидна. Соединения с кристаллизационною водою, например $Na^2SO^410H^2O$, составляют настоящие переходы. А потому слабая серная кислота, с одной стороны, есть SO^3, в воде растворенная, с другой — раствор H^2SO^4 в воде, с третьей — раствор $H^2SO^4H^2O$ в воде и т. д. Решать так или иначе в этом и массе таких же других примеров можно только относительно, т. е. так или иначе выражая качество, меру силы действующей, но не абсолютно, как долго и давно напрасно пытались.

Изучение растворов может производиться не только с чисто динамической стороны, относящейся к их образованию (диффузия, теплота образования, электрическая полярность, насыщение и т. п.) и распадению (упругость пара, изменение растворимости с температурою и давлением, выделение воды в виде льда, образование

криогидратов, пересыщенные растворы и т. п.), но также и со стороны статической, т. е. изучение может относиться к готовым растворам, свойства которых находятся, несомненно, не только во взаимной зависимости, но и в связи со свойствами составных частей и с условиями, в которых наблюдения производятся. Так, например, водяные растворы обладают показателем преломления, вращательною оптическою способностью, цветом и суммою других свойств, изменяющихся с содержанием воды и с качеством растворенного в ней вещества. Только из совокупности сведений, относящихся к динамике и статике растворов, можно надеяться извлечь истинное понятие о природе происходящего здесь рода химических соединений, до сих пор не поддающегося пытливости химиков, особенно потому, вероятно, что на растворы долго смотрели как на агрегаты или механическое сопоставление (юкстапозицию) тех определенных химических соединений, которые привлекали особое внимание, в силу их простого понимания — по смыслу атомического учения. Его и его следствий сперва вовсе не умели приложить к растворам, оттого их выделили не только из числа атомных соединений, но даже из круга таких *молекулярных соединений*, которые признавали ради существовавших в известную эпоху понятий о неподвижном равновесии атомов в частице. Химическими соединениями признавали, а иные и ныне признают, лишь такие тела, которые прямо подчиняются атомному составу, формулою выражаемому. Ныне, когда стали известны понятия о диссоциации и подвижном химическом равновесии, не может подлежать сомнению, что два тела A и B могут или дать неизменяющееся тело AB, если оно будет охлаждено до температуры низшей, чем начальная температура диссоциации, и низшей, чем та, при которой A соединяется с B, или же, если температура тел A и B или тела AB будет выше, чем указанная, часть тел A и B не соединится, а другая даст AB, и получится равновесная система, в которой пропорция происходящего AB к свободным A и B будет изменяться, смотря по отношению масс взятых тел, так что при всякой пропорции A к B будет некоторое их количество в соединении AB. Так, при температуре 1000°

только часть водорода соединяется с частию кислорода, каково бы ни было между ними отношение по массе, и образовавшийся водяной пар, вместе с оставшимся водородом и кислородом, дает однородную массу, в которой господствует подвижное равновесие видимым образом. Так как по основным свойствам своим газовое и жидкое состояние вещества подчиняются общему одному закону, который Ван-дер-Ваальс облек в стройную теорию, а опытный путь изучения жидкостей раньше того выразил в понятии об температуре абсолютного кипения (= критической температуре = температуре, при которой сцепление исчезает), то при температурах, высших, чем диссоционная, в жидкостях должно ждать таких же точно отношений между A и B, как для водорода и кислорода при 1000°. Диссоционные же температуры отличаются тем, что при них соединение AB может происходить и может разрушаться на составные A и B. Растворы при обыкновенных температурах происходят, при них же и могут разрушаться. А при некоторых низших они дают определенные соединения, как показано мною для раствора поваренной соли, дающей $NaCl10H^2O$ при —23°, и как выражено затем Гутри в понятии о криогидратах. Как соединения, определяемые сравнительно слабыми химическими силами, вещества, дающие растворы, диссоциируют даже при обыкновенных температурах. А как жидкости, т. е. как формы вещества, промежуточные между твердыми и газообразными веществами, растворы изменяются, выделяя составные свои начала или в газ, или в твердое состояние, или в отделяющуюся другую жидкость, обыкновенно составляющую новый раствор. Хотя теория жидкостей все же и ныне не столь выработана, как теория газов, однако несомненно, что и в жидкостях существует внутреннее движение, столь явное для газов, и движение это, конечно, состоит не только в движении частиц, но и в движении атомов, частицы образующих. А если так, то тела A и B, давая раствор, вероятно образуют системы не только AB, A и B, но, сверх того, и системы A^nB^m, меняющиеся при изменении температуры и состава раствора, т. е. пропорции A к B. Тем более, что ныне стала очевидною возможность (быть может, необходимость) множества определенных сое-

динений между веществами, обладающими слабым взаимным сродством, а ранее того в сплавах, в изоморфных смесях, в кремнеземистых соединениях природы можно было видеть подобный же случай появления в твердом виде то нескольких самостоятельных определенных соединений, то массы неопределенного состава. Великая трудность изучения природы растворов определяется, при допущении вышеуказанных соображений, именно тем, что при изменении последовательном температуры и весового отношения A к B должны последовательно изменяться отношения между количествами свободных A и B и соединенных в AB или в A^nB^m. Только подробным и точным изучением можно надеяться достичь здесь хотя некоторого начального уяснения, ныне еще недостающего.

§ 2. Полагая сказанное достаточным для того, чтобы ясно показать ту точку зрения, исходя из которой приступаю ныне вновь к изучению растворов, тем более, что изложение частностей даст много поводов возвратиться к тому же предмету, считаю затем необходимым очертить план и приемы предлагаемого исследования о зависимости уд. веса растворов от их состава. Имея основную цель собрать и обработать запас данных, относящихся к познанию этой статической зависимости, мое исследование не ограничивается одной покорной доверчивостью к так называемым фактам,[1] а стремится, во-первых, привести их на службу человеческим потреб-

[1] Самое слово «факт» по своему значению и смыслу, буквальному и отдаленному, ново. Латиняне и греки не поняли бы его, хотя оно латинского словопроизводства. Только после конца средних веков, как говорили мне, на мои вопросы отвечая, филологи, смысл. слов factum est стал двояким — то делом рук человеческих, то чем-то абсолютным, вне человека существующим. Сперва же понимали только в первом смысле. Ныне понимают факт только во втором смысле, и фактам покоряются. Между тем, всякий факт — дело людского восприятия, а следовательно, и людских ошибок в том или другом смысле. Естествоиспытателю это должно быть ясно. В грубом примере это понятно из того, что «факт» ежедневного движения солнца не подлежит сомнению. А между тем солнце относительно недвижно. Вращается только ежедневно человек около оси своей земли по окружности сложившихся понятий, лишь изредка и понемногу проникая во внутреннее существо дела.

ностям в деле лабораторной и заводской деятельности, во-вторых, если не одолеть их, подведя под законы, — это еще не под силу нашему времени, — то, по крайней мере, подготовить орудия для того, чтобы победа действительного знания над фактом по возможности приблизилась, в-третьих же, мое исследование стремится отыскать в массе «фактов» те наблюдения, с которыми стоит считаться, т. е. оно относится к ним с требованиями об их достоверности. Ведя к этому дело, можно надеяться отличить кажущееся от того, что есть, или приближаться к истине, покорность которой обязательна. Сверх того, необходимо сказать, что предлагаемое исследование ограничивается простейшим случаем растворов, а именно тем, когда раствор образован лишь двумя веществами, из которых одно, по крайней мере, есть жидкость, называемая растворителем. Растворы, содержащие три (или более) тела, например растворы эфира в водном спирте или растворы иодистого калия в растворах воды и спирта, не входят в область моих исследований. Для такого случая и нет еще достаточного материала, чтобы его обсудить и с ним стать в уровень.[1] Что без достаточного фактического материала и без его предварительной разработки невозможно правильное понимание предмета — тому доказательство видно во всех частях естествознания, даже в знаменитом труде Ньютона «Philosophiae naturalis principia mathematica», составляющем основу всего современного положительного знания. В этом труде, давшем вечные начала всемирного тяготения, согласные как с запасом до того бывших знаний о движении

[1] Однако я вижу ясно, что многие вопросы о растворах решаются проще всего и явственнее изучением именно таких сложных растворов. Так, например, при смешении растворов двух солей, содержащих один и тот же галоид или один и тот же металл, когда нет права признавать явления двойного разложения, все-таки объемы меняются, конечно, в силу того, что отношение воды к растворенным телам не одинаково. Такие факты можно найти в исследованиях Оствальда и Николя, о работах которых далее будет не раз упоминаться. Николь (J. Chem. soc., March, 1883) сделал очевидным, что сокращение, происходящее при смешении растворов $NaCl$ и KCl определяется различием в отношении этих солей к воде.

небесных светил, обработанных Кеплером, и о падении тел, изученном Галилеем и его противниками и последователями, так и со всеми последующими наблюдениями, открытиями и опытами, сюда относящимися, в этом самом труде Ньютон дает начала сопротивления среды, и здесь, без достаточного фактического материала, мысль величайшего ученого мало что дала нового, уперлась в выводы, которые затем опытами не подтвердились. Мысль совсем свободна и как таковая, оставленная себе самой, ничего не может произвести, потому что душе науки, т. е. ее законам, гипотезам и теориям, нужно свое тело, чтобы вышел организм науки. Одни мертвые факты, как и одни умозрения, науки еще не составляют, а потому в своем исследовании, которому я старался придать научный характер, в частном примере растворов и в частном случае рассмотрения зависимости их уд. веса от их состава я, исходя из фактов, обращаюсь, где считаю возможным, к разбору сущности дела, стараюсь оживить эту массу данных обобщениями и гипотезами. Но до теории дела, я думаю, еще далеко, еще надо пробовать гипотезы, а потому фактическая сторона дела, т. е. методы и результаты измерений, — должны еще преобладать в изложении, чему я и старался следовать. Составив себе некоторые представления о растворах, отчасти выше выраженные, я, однако, не считал и не считаю их законченными, а потому стараюсь смотреть на частности с различных, мне кажущихся возможными, точек зрения, потому что я пережил уже самообольщение юношества и ищу истину на ее единственном пути, а именно в соединении простой правды с разумным пониманием действительности, исторически укрепленным в виде уже добытых понятий. Мои воззрения поэтому не более как попытки попасть на верный путь, которого не знаем.

§ 3. Уд. вес, или вес кубической меры, раствора, говоря вообще, меняется с составом раствора, т. е. при различном количественном содержании тел, раствор образующих, и с переменою качества раствора, т. е. тел, из которых раствор получен.

Уд. же вес растворов, как и всяких жидкостей, определяется с простотою и легкостью,[1] сравнительно скоро и точно, несравненно скорее и точнее, чем для газов и твердых тел, а потому по уд. весу растворов, зная качество веществ, их образующих, можно судить о количестве или, зная количество, — о качестве, хотя последнее и труднее и реже надобно в заводской и лабораторной практике, а потому первой задачи нашего исследования и не составляет, хотя косвенно и представляет главный интерес химического свойства.

Перемена уд. веса раствора с составом происходит не только оттого, что качество и количество составляющих меняются, но и потому, что при растворении действует сила, заставляющая материю сокращаться или расширяться в объеме, а потому и меняющая плотность растворов. Если бы плотность растворов зависела лишь от качества и количества веществ, образующих раствор, то уд. вес всяких растворов можно было бы знать по свойству и количеству веществ, его образующих,[2] но в действительности на уд. вес раствора влияют не только: 1) относительный состав или содержание двух веществ, образующих раствор,

[1] Обыкновенно для этого служат ареометры, или волчки (гидрометры), но гораздо надежнее (ибо легче проверить самому все — при помощи одной воды) и точнее те гидростатические весы, которые ныне находятся всюду в продаже. Особенно могу рекомендовать, по долгому личному опыту, весы Вестфаля. На заводах и в лабораториях они необходимы и при правильном пользовании дают легко уд. вес с точностию до $\pm$ 0.0002. Их должно иметь, по крайней мере, для проверки ареометров. В системе Вестфаля возможны еще дальнейшие улучшения, и я считаю не излишним обратить на этот предмет внимание фабрикантов, снабжающих заводы и лаборатории измерительными приборами.

[2] Если P весовых частей вещества, которого уд. вес S_1, растворяясь в Q весовых частей жидкости, уд. веса S_2, образовали бы раствор без сжатия, то его уд. вес x был бы определяем из равенства объемов: $\frac{P}{S_1}+\frac{Q}{S_2}=\frac{P+Q}{x}$, откуда $x=\frac{P+Q}{\frac{P}{S_1}+\frac{Q}{S_2}}$, потому что частное из веса на уд. вес выражает объем. В действительности уд. вес раствора обыкновенно более x, потому что есть сжатие.

2) уд. вес вещества, в растворе находящегося, 3) уд. вес растворяющей жидкости, но также 4) и взаимодействие веществ, раствор производящих, что и выражается в сжатии и происходит от химизма растворов. Поэтому изучение зависимости уд. веса растворов от их состава в сущности сводится на изучение влияния четвертого из упомянутых факторов. Его влияние и самое существование должно быть ясно с самого начала, а потому заслуживает объяснения. Что касается до влияния первых трех факторов, то оно, будучи механического свойства, столь явно само по себе, что может быть ясно из следующих трех положений, справедливых, однако, лишь в отвлечении, но в действительности видоизменяемых под влиянием четвертого фактора: 1) чем значительнее содержание растворенного тела, тем больше уд. вес раствора отступает от уд. веса растворителя, например при 10% спирта уд. вес 15° $S = 0.9831$, при 20% $S = 0.9708$ и т. д. до 0.7937 при 100%, или для самого спирта; 2) чем тяжелее растворимое вещество, тем, при прочих равных условиях, уд. вес раствора более, например для 10%-х водяных растворов при 15° плотности близки: для HCl — к $d = 1.048$, для NaCl — к $d = 1.073$, для $MgCl^2$ — к $d = 1.086$, для $ZnCl^2$ — к $d = 1.091$, а эти вещества в отдельности имеют уд. веса, действительно, возрастающие в том же порядке, как и уд. веса их равнопроцентных растворов; 3) чем тяжелее растворитель, тем тяжелее и раствор, при прочих равных условиях, что не требует даже и примеров для ясности, потому именно, что слабые растворы представляют плотность, близкую к плотности растворяющей жидкости. Влияние же четвертого фактора, или химизма, может, однако, извращать все отношения, вытекающие из влияния трех первых факторов. Так, прибавление малого количества воды к крепкой, нормальной серной кислоте H^2SO^4, имеющей при 15° уд. вес 1.837, делает ее не более легкою, а более тяжелою, так что при содержании 98%-го нормального гидрата происходит раствор, имеющий уд. вес 1.841 при 15°. Что здесь все дело в химическом отношении воды к серной кислоте, то это очевидно из того обстоятельства, показанного Мариньяком, что, нагревая нормальную кислоту H^2SO^4 или сгущая слабые

растворы ее, всегда получают в остатке именно не H^2SO^4, а то прочнейшее ее соединение с водой, которое содержит около 98% H^2SO^4. При дальнейшем разбавлении влияние воды высказывается в понижении уд. веса, но эта вода и выделяется из раствора испарением. Точно так же при смешении уксусной кислоты, которая имеет уд. вес 1.047, с водою, хотя последняя легче, уд. вес раствора растет, а не падает, и притом это продолжается до тех пор, пока (при 20°) получится раствор уд. веса около 1.068, содержащий $C^2H^4O^2H^2O$, т. е. 76.9% $C^2H^4O^2$ и 23.1% воды. И здесь, если не с такою же уверенностию, то, по крайней мере, с большой вероятностию можно видеть влияние химизма, не только потому, что здесь частица растворена в частице, но еще и потому, что такое именно соединение можно ждать по смыслу химических представлений, стоящих очень твердо на почве фактов. Известно, что в углеводородах можно замещать водород как хлором Cl, так и водным остатком OH. Оба они эквивалентны водороду и с ним соединенные дают хлористый водород HCl и воду HOH. Исходя из этана C^2H^6, через замену в нем одного водорода водным остатком, получим C^2H^5OH, двумя $C^2H^4(OH)^2$, тремя $C^2H^3(OH)^3$ и т. д. до замены всех водородов $C^2(OH)^6$. Первое из этих тел есть обыкновенный, или этиловый, спирт, второе — гликоль, или этиленовый спирт, третье есть не что иное, как выше указанное соединение воды с уксусною кислотою, потому что $C^2H^3(OH)^3 = C^2H^4O^2 + H^2O$. А о том, что это объяснение согласно не только с химическими воззрениями, но и с фактами, судить можно из того, что последний продукт замещения $C^2(OH)^6$ есть не воображаемое какое-либо вещество, а действительное кристаллическое соединение щавелевой кислоты с водою $C^2H^2O^4 + 2H^2O = C^2(OH)^6$. В рассмотренных примерах химизм видоизменил то, на первый раз кажущееся непреложным, правило, которое и было бы непреложно, если бы растворы были механическим агрегатом, а не химическими ассоциациями, что с прибылью или убылью тяжелейшей составной части раствора прибывает или убывает плотность, а теперь покажем, что и второе правило видоизменяется химизмом растворов очень ясно и часто. По этому правилу тяжелейшая соль, образуя с во-

дой, например, $10^0/_0$-й раствор, дает ему бо́льшую плотность, чем более легкая соль. Но нашатырь NH^4Cl в полтора раза тяжелее воды, хлористый же водород легче воды (при 0° жидкий HCl 0.908, при 22.7° 0.808, по определению Андзелля), между тем $10^0/_0$-й раствор нашатыря имеет при 15° плотность 1.031, меньшую чем 10%-й раствор хлористого водорода, которого плотность = 1.048. И здесь химизм понятен, потому что вода, как известно, отчасти разлагает нашатырь, делает его раствор легким, отчасти смесью растворов HCl и NH^3, а с хлористым водородом вода соединяется. Не останавливаясь над этим примером долее, приведем другой пример, еще более ясный. Известно, что $CaCl^2$ и $ZnCl^2$ в безводном состоянии поглощают влагу, т. е. химическое сродство к воде выказывают явное, а плотностью обладают $CaCl^2 = 2.2$ и $ZnCl^2 = 2.7$ меньшею, чем, например, азотносвинцовая соль $Pb(NO^3)^2 = 4.4$ или иодистый калий KJ, которого плотность в безводном состоянии = 3.1, а между тем, именно в силу химизма, $10^0/_0$-е растворы первых двух солей имеют не меньшую, а даже бо́льшую плотность (1.087 и 1.091), чем вторых (1.087 и 1.078).

Хотя, строго говоря, достаточно указанных примеров, чтобы ясно видеть влияние химизма на образование растворов и, в частности, на их уд. веса, но мы постараемся еще обставить этот предмет примерами, взятыми из истории предмета и из опыта, именно потому, что и до сих пор еще распространено мнение, отрицающее полный химизм растворов и видящее в них результат механически-физического проникновения или смешения частиц без химического воздействия. Ограничиваясь областью уд. весов растворов, мы вовсе не касаемся здесь суммы доказательств, подтверждающих нашу основную мысль из других сведений о растворах, особенно из их динамики. Приводя же доказательства, касающиеся уд. веса растворов, мы имеем в виду: во-первых, указать на то, что самая статика растворов дает указание на их химизм, и, во-вторых, мы желаем дать читателю в руки материал, который ему необходим для понимания целей и приемов всего нашего исследования.

§ 4. Мишель и Крафт в 1854 г. в «Annales de chimie et de physique» (3 sér., *41*, 471), исследуя, ради дела практического приложения уд. весов растворов к определению их состава, до 24 тел в их водных растворах, нашли, что «плотность растворов пропорциональна количеству соли, в них содержащейся». Это значит, что, взяв объем раствора, имеющего при 15° плотность 1.100 по отношению к воде, т. е. приняв ее плотность $=1$, и прибавив к нему равный ему объем воды, всегда получим раствор плотности 1.050, и в первом будет вдвое более соли, чем во втором, если количество соли, содержащейся в растворе, измерять [1] весом соли, содержащейся в данном объеме, например в том, который занимает 1000 весовых частей воды, как это и принято у Мишеля и Крафта. Назовем через q это количество соли в 1000 объемах. Вывод авторов можно выразить так: [2] $D=D_0+$ $+kq$, где D есть плотность раствора, D_0 — плотность воды, принятая равною при 15° единице, следовательно, $D=1+kq$. Так, по наблюдению авторов, для поваренной соли, когда $q=263.157$, т. е. когда такой объем раствора, который вмещает 1000 г воды [34] при 15°, содержит 263.157 г соли, тогда $D=1.171169$, а когда $q=318.479$, тогда $D=1.207148$. Отсюда находим для поваренной соли из первого данного

$$k=\frac{0.171169}{263.157}=0.00065044,$$

а из второго:

$$k=\frac{0.207148}{318.479}=0.00065043.$$

---

[1] Как это и делают авторы. Этот способ означения состава растворов мы называем в § 14 объемно-весовым.

[2] Это так вот почему. Собственно закон Мишеля и Крафта, если он согласен с природою дела, должно формулировать не так, как они его выражают (La densité de dissolution est proportionnelle à la quantité de sel qu'elle contient), потому что буквально из их выражения следует, что при отсутствии соли в растворе плотность была бы $=0$, а потому они, очевидно, хотели сказать, и это согласно с их таблицею фактов, что «приращение плотности» пропорционально приращению содержания соли, т. е. $dD=k\cdot dq$, откуда чрез интегрирование $D=D_0+kq$, потому что при $q=0$ $D=D_0$, или плотности воды.

Не только для поваренной соли, но и для всех остальных тел, авторы привели только данные для двух растворов, один из которых есть насыщенный при 15°, и всегда k получается совершенно одно и то же для обоих растворов данного вещества, например для KCl $k = 0.0005860$, для K^2CrO^4 $k = 0.0007632$ и т. д. Это тождество говорит не за правило Мишеля и Крафта, а против него, потому что, невозможное в деле опыта, оно показывает только, что авторы, сделав одно полное наблюдение, для другого определяли плотность и по ней уже рассчитывали содержание соли.[1] В этом легко убедиться, сличая наблюдения их, например, с данными Герлаха, которые мы будем затем все разбирать. Они также даны для 15° и отнесены к воде при 15°, но выражены процентами p. А чтобы перейти от q к p, надо только припомнить, что $1000\,D$ есть вес того объема, в котором содержится q частей соли в данных Мишеля и Крафта. Следовательно, $q : 1000\,D = p : 100$, откуда $q = 10pD$. Подставляя это значение q в предшествующее выражение, имеем: $D = 1 + 10kDp$, откуда $D = \frac{1}{1 - 10kp}$ и $k = \frac{D-1}{10Dp}$. В прилагаемой таблице взяты данные Герлаха для p и $D\,\frac{15°}{15°}$ и потом разочтено значение k:

$p =$	5	10	15	20	25%
$D =$	1.03624	1.07335	1.11146	1.15107	1.19228
$k =$	0.0006995	0.0006834	0.0006685	0.0006562	0.0006451

Из этих чисел видно, во-первых, что k не остается постоянною величиною, как утверждают Мишель и Крафт, а уменьшается по мере возрастания крепости раствора; во-вторых, что величина k, полученная авторами при $q = 263.1$ или $p = 22.47\%$, очень близка к величине k из данных Герлаха — при том же содержании соли, а потому второе данное М. и К. не есть результат опыта, а только

[1] У авторов нет указания на то, из опыта или из расчета взяты цифры таблицы, но из совокупности их данных вытекает, что один ряд взят из опыта, другой из расчета.

расчета, основанного на определении плотности насыщенного раствора NaCl. То же самое получается, сличая и все другие числа Мишеля и Крафта, относящиеся к другим растворам. Итак, эти авторы утверждали то, что с опытом не согласно. А утверждаемое ими в сущности показывало бы отсутствие сжатия при образовании и разбавлении растворов. В самом деле, если возьмем жидкость уд. веса D_1 (например, спирт или серную кислоту), то по правилу авторов очевидно, что для ее водяных растворов k можно было бы определить из равенства $D_1 = 1 + 1000kD_1$, потому что q для отдельно взятой жидкости $= 1000D_1$, а потому $1000k = 1 - \frac{1}{D_1}$ и, следовательно, $D = \frac{1}{1 - \frac{p}{100}\left(1 - \frac{1}{D_1}\right)}$. До растворения объем жидкости $\frac{p}{D_1}$, а объем воды $= 100 - p$ (если $D_0 = 1$), а после растворения объем 100 весовых частей раствора $= \frac{100}{D}$, т. е. $= 100 - p + \frac{p}{D_1}$ или равен объему до растворения. Авторы, очевидно, не видели этого следствия своего основного положения, потому что они же во второй части своей работы исследовали то сокращение или увеличение объемов, которое происходит при растворении солей, взятых в твердом виде, да и должны были знать давно хорошо обследованный факт изменения объемов при растворении жидкостей. Из правила, принятого Мишелем и Крафтом, следует также, что при разбавлении водою крепкого раствора вовсе не происходит сжатия. Это опять неверно и опять есть только следствие того механического воззрения на растворы, которое когда-то господствовало в науке. Что это в самом деле было так, то можно видеть еще в обширной работе Лангберга, относящейся к 1843 г. (Pogg. Ann., *60*, 56). На основании английских определений Юра (Ure) и Перкса (Parkes) плотностей растворов серной кислоты, Лангберг старается отыскать состав такого раствора серной кислоты, который при разбавлении водою не давал бы сжатия. Этого он, конечно, не нашел, но самый вопрос исследователя характе-

ризует взгляды времени, еще и ныне не исчезнувшие.[1] А надо, приступая к делу, именно освоиться с химизмом растворов, расстаться с тем механическим о них представлением, по которому растворы можно смешивать без нарушения объемов. Заслуга Лангберга состоит в том что он ясно поставил вопрос и верно его решил, показав, что, начиная от самой крепкой и кончая самою слабою серною кислотою, всегда при смешении с водою происходит сокращение, что даже слабейшие растворы нельзя рассматривать как механическую смесь некоторой более крепкой серной кислоты с водою.

Очевидно, что Мишель и Крафт даже не подозревали, что вопрос, ими поднятый, уже ранее их решен был ясно и иначе, чем они считали возможным решить. Но их исследование имеет свое историческое значение, хотя отрицательное.

[1] В доказательство приведу тот ряд опытов, который в 1883 г. сделан был Николем (Phil. Mag., 97, 1883; Ber. 2165, 1883). Николь, приготовив «приблизительно» такие растворы, которые содержали на частицу соли 100 частиц воды, определил их плотность (при 20°, вода 20° = 1), смешивал с равным объемом воды, вновь определял плотность, вновь примешивал равный объем воды и доходил до того, что объем по смешении не изменялся: «bis keine weitere Volum-Veränderung die Verdünnung begleitete», как он сам выражается. И он доходил до такого разжижения, например, у KCl после двукратного разбавления. Первоначальный раствор имел плотность 1.02542, после первого разбавления 1.01283, после второго 1.00641, т. е. как раз произошел без сжатия. Это, конечно, зависело только от недостаточной точности определения. Что ее не было в работах Николя, то это видно из того, что в табл. V он (опять при 20°) берет раствор KCl «приближенного» состава $KCl + 100H^2O$ плотности 1.02569, разбавляя равным объемом воды, получает раствор уд. веса 1.01301. Здесь увеличение плотности $2 \cdot 1.01301 - (1 + 1.02569) = 0.00033$, а при вышеприведенном первом разбавлении только 0.00022. Несомненно, что ошибка в уд. весе могла достигать до +0.0001, а тогда при котором-нибудь разбавлении водою, конечно, может оказаться, что предел изменения объемов достигнут, однако, не в действительности, а только в точности наблюдения. В самой постановке вопроса Николя кроется уже зачаток механического, а потому ошибочного представления о явлениях, совершающихся при растворении, хотя он признает их химизм и из современных деятелей в области изучения растворов выдается ясностию воззрений и отличными качествами наблюдений.

§ 5. Работа Мишеля и Крафта возбудила опровержение со стороны Кремерса, многочисленные и точные работы которого мы часто должны будем рассматривать. Они по отношению к плотностям растворов начались именно с опровержения Мишеля и Крафта в «Poggendorff's Annalen» (*95*, 110, 1855). Прямыми опытами, легко воспроизводимыми, Кремерс ясно поставил дело. Он брал сосуды с узким горлом, снабженным делениями. Сперва наливал крепкий раствор какой-либо соли, потом поверх него воду до черты. Затем смесь взбалтывалась, доводилась до начальной температуры, и объем всегда оказывался меньшим, чем до взбалтывания. Таким образом, при разбавлении водою всякие растворы изменяют объем. Следовательно, зависимость ни D, ни $\frac{1}{D}$, т. е. объемов от состава, не выражается прямою, а образует кривые линии определенного изгиба. Кремерс затем (Pogg. Ann., *96*, 39; *98*, 58; *99*, 25; *100*, 394; *105*, 360; *103*, 57; *104*, 133; *108*, 115; *111*, 60) изучает при разных температурах растворы хлористых, бромистых и иодистых металлов по триадам, а именно по трем: a) Li, Na, K; b) Mg, Zn, Cd и c) Ca, Sr, Ba, сводит все на эквиваленты и показывает, как кривые объемов и температурных изменений растворов зависят от состава и эквивалентного веса растворенных солей, т. е. от химизма растворов. Изучая уд. веса, он постоянно от них переходит к объемам, а объемы выражает обыкновенно так: если на 10000 весовых частей воды содержится эквивалентный вес соли (считая $H = 1$) или некоторое число n' эквивалентов соли, то 10000 объемов[1] воды при 19.5° дают такой-то объем раствора. Например, когда для поваренной соли $n' = 60$, то ее объем $= 11270$ (см. Pogg. Ann., *104*, 136, 1858). Это значит, что в растворе на 10000 весовых частей воды содержится $60 \cdot (23 + 35.5) = 3510$ весовых частей соли, т. е. 25.98%. Так как объем одной весовой части воды при 19.5° Кремерс принял за единицу, то из предшествующего данного

[1] Кремерс делает расчет на 100 объемов воды, но для избежания дробей и для согласования с весом я перевел объемы на 10000.

следует, что 10000 объемов или 10000 весовых частей воды содержат в растворе 3510 весовых частей соли, т. е. в сумме 13510 весовых частей раствора занимают объем = 11270, следовательно, уд. вес раствора при 19.5°, относя к воде при 19.5°, будет $\frac{13510}{11270} = 1.1987$ при 25.98% соли. Условность и почти туманная отвлеченность способов выражения, трудность изложения и запутанность выводов сделали то, что масса работ Кремерса почти бесследно пропадает до сих пор для науки, а между тем работы этого ученого яснее всяких других показали зависимость объемов, а потому и плотностей растворов, от химического состава. Притом только две из трех триад Кремерса совершенно естественны: Ca, Sr, Ba и Mg, Zn, Cd, третья же — Li, Na, K — условна, потому что в периодической системе элементов, ясно выражающей их аналогии, Li относится к типическим, Na к нечетным, а K к четным рядам, а потому и должно ждать в двух естественных триадах такого изменения свойств с возрастанием атомного веса, какого не будет в триаде Li, Na, K. Приводимая таблица для 27 солей составляет результат работ Кремерса и содержит значение объемов, в том смысле, как объяснено выше, при содержании n' *эквивалентов* солей в растворе, величины же эквивалентов вытекают из формул каждой соли.[1] Таблица эта взята из «Анналов» Поггендорфа (*104*, 136, 1858).

Числа этой таблицы (стр. 417) ясно показывают химизм растворов. Так, в естественных триадах с возрастанием атомного веса, при том же числе эквивалентов, растет и объем. Это видно, сравнивая соответственные соединения хлора, брома и иода, Mg, Zn и Cd или Ca, Sr и Ba. Если этого нет в триаде Li, Na и K (например, при $n' = 50$ объем NaBr меньше, чем LiBr и KBr, хотя пай Na больше Li, но меньше K), то этому причину надо искать, как указано выше, только в том, что эта триада искусственна и периодической системой не оправдывается. Выражая состав раствора эквивалентами, заметив правильность отношений

[1] Кремерс принимал: H = 1; Cl = 35.5; Br = 80; J = 127.1; Li = 6.5; Na = 23; K = 39.2; Ca = 20; Sr = 43.8; Ba = 68.5.

Объемы растворов, содержащих на 10 000 г воды n' граммовых эквивалентов соли, при 19.5°, если объем воды при 19.5° = 10 000. Вывод Кремерса из его определений

n'	LiCl	NaCl	KCl	LiBr	NaBr	KBr	LiJ	NaJ	KJ
10	10180	10180	10290	10276	10250	10364	10364	10366	10464
20	10376	10380	10596	10558	10522	10750	10724	10736	10944
30	10580	10590	10910	10842	10800	11142	11086	11110	11426
40	10786	10808	11234	11128	11086	11540	11448	11490	11916
50	10994	11036	11568	11416	11378	11942	11812	11880	12416
60	11204	11270		11704	11674		12176	12272	12918
70	11416	11510		11992	11974		12540	12664	13420
80	11628			12280	12280		12900	13058	13924
90	11840			12570			13260	13452	
100	12052			12860			13620	13848	
	MgCl	ZnCl	CdCl	MgBr	ZnBr	CdBr	MgJ	ZnJ	CdJ
10	10088	10096	10146	10172	10140	10222	10258	10268	10334
20	10196	10228	10316	10362	10328	10474	10532	10570	10680
30	10316	10392	10492	10558	10552	10730	10892	10886	11028
40	10442	10580	10678	10764	10804	10992	11102	11242	11382
50	10572	10776	10870	10980	11064	11256	11396	11606	11740
60	10710	10974	11064	11198	11326	11522	11694	11978	12102
70	10856	11174	11262	11420	11590	11790	11996	12356	
80	11008	11376	11466	11646	11856		12310	12736	
90	11162	11580		11876	12126			13116	
100	11318	11788			12398			13496	
	CaCl	SrCl	BaCl	CaBr	SrBr	BaBr	CaJ	SrJ	BaJ
10	10108	10114	10142	10180	10194	10246	10286	10292	10320
20	10238	10248	10304	10378	10400	10510	10588	10604	10658
30	10380	10398	10478	10584	10618	10780	10894	10922	11000
40	10528	10554	10658	10796	10848	11062	11204	11248	11346
50	10684	10722		11018	11082	11352	11526	11582	11696
60	10846	10892		11244	11320	11646	11854	11920	12054
70	11014	11064		11474	11562	11944	12184	12260	12420
80	11186			11710			12520	12606	
90	11364			11952				12958	
100	11548			12200					

объемов к весу эквивалентов, показав, что масса воды также влияет на объем раствора,[1] как влияет масса и вообще на химические отношения тел, Кремерс явился основателем всего учения о химизме растворов. Поэтому я и остановился на его работах в самом начале исследования. Это тем справедливее, что Кремерсу наука обязана массою драгоценных данных об уд. весах и расширениях многих растворов. И если работы Кремерса мало цитируются, то это зависит от того, что в них не легко разобраться, и они пересыпаны, если можно так сказать, множеством напрасных и прямо к делу не относящихся мелочей, за которыми не видно основной темы исследования. Так, например, Кремерс очень долго останавливается на сравнении действительных свойств растворов с вычисленными по свойствам твердой соли и воды. Это он делает сообразно влиянию на него статей Коппа и тем только затемняет результат, потому уже, что в растворе нельзя же подозревать присутствия твердой соли, а свойства солей расплавленных или жидких в большинстве случаев вовсе неизвестны для температур наблюдения.

§ 6. Важнейший шаг, сделанный Кремерсом в истории предмета, состоит, по моему мнению, в том, что он первый стал обрабатывать растворы со стороны чисто химической и крепость растворов поэтому выразил не весовыми частями содержащейся соли, а относительными химическими количествами, т. е. сличал

---

[1] Если на 10 000 частей воды содержится n' эквивалентов соли и объем $= v$, и если к этому раствору прибавить x 10000 объемов воды, то весь объем без сокращения был бы $v + x\,10000$ и содержал бы $10000\,(x+1)$ объемов воды, а потому без сжатия объем был бы на 10 000 воды $= \frac{v + x\,10000}{(x+1)}$ и содержание соли в нем было бы $= \frac{n'}{x+1}$. Но при этом содержании объем оказывается всегда меньше, что указывает влияние массы воды. Так, при $n' = 60$, для NaCl $v = 11270$; если $x = 1$, т. е. если к такому раствору прибавить столько воды, сколько в нем было, то вычисленный объем будет $\frac{21270}{2} = 10635$, а содержание соли будет $r = 30$. В действительности при $r = 30$ по таблице $v = 10590$, т. е. произошло сжатие.

не такие растворы, в которых на данную массу воды содержатся определенные массы разных солей, а такие, в которых число химических эквивалентов одинаково. Для изучения химизма, конечно, надо употребить химические единицы. В то время, когда Кремерс действовал, т. е. в 50-х годах, понятие о частице было еще смутно, и это было одною из причин того, что результаты работ Кремерса не отвечали массе усилий, примененных им к делу изучения химизма растворов. Многие из исследователей, зная или иногда не зная работ Кремерса, только повторяли его приемы и выводы в иной форме. Особенно это относится до Герлаха, Фавра и Вальсона и других. Так, Вальсон сперва (С. г., *73*, 441 и 1376, 1871) один, а потом (С. г., *77*, 802, 1873; *79*, 968, 1036, 1874) вместе с Фавром исследует эквивалентные растворы солей, т. е. такие, где на 1000 г воды содержится выраженное эквивалентами в граммах количество соли, и находит, во-первых, приращение объема (совершенно как Кремерс за 15 лет пред тем), во-вторых, изменение плотности, а законность видит в том, что для элементов (металлов и галоидов простых или сложных) соли получаются постоянные разности, если сравнивать растворы, содержащие два разных элемента. Вальсон, а за ним недавно (Wied. Ann., *20*, 560, 1883) и Бендер избрали нашатырь для сравнений. Если дан-по Вальсону, раствор, содержащий на 1000 г воды эквивалент нашатыря (NH^4Cl) или 53.5 г, то его плотность при 15° по отношению к воде 15° = 1.015, а плотность таких же одноэквивалентных растворов солей K будет на 0.030—0.0284, для Na на 0.025, $\frac{1}{2}$Ca на 0.026, $\frac{1}{2}$Mg на 0.020 и т. д. более, чем раствора нашатыря, так что, например, при содержании на 1000 г воды 74.5 г KCl, плотность $\frac{15^\circ}{15^\circ} = 1.015 + 0.030 = 1.045$. Числа, умноженные на 1000 и прибавляемые к плотности одноэквивалентного раствора NH^4Cl для получения плотности такого же одноэквивалентного раствора другого металла, Вальсон назвал модулями. Так, модуль калия = = 28.4, Na = 25, $\frac{1}{2}$Ca = 26, $\frac{1}{2}$Mg = 20, $\frac{1}{2}$Sr = 55, $\frac{1}{2}$ Ba = 73,

$\frac{1}{2}$Mn = 37, $\frac{1}{2}$Fe = 37, $\frac{1}{2}$Zn = 41, $\frac{1}{2}$Cu = 42, $\frac{1}{2}$Cd = 61, $\frac{1}{2}$Pb = 103, Ag = 105, $\frac{1}{3}$Al = 19. Точно так же по отношению к хлору даются модули галоидов: Br = 34, J = 64, $\frac{1}{2}$SO = 20, NO^3 = 15, $\frac{1}{2}$CO = 14. Вальсон считает, что при крепких растворах правило модулей оказывается неверным, а Бендер проводит ту мысль, что правило модулей и для крепких, т. е. многоэквивалентных, растворов столь же приближенно верно, как и для одноэквивалентных. Только Бендер иначе считает, чем Вальсон, эквивалентность растворов. По Вальсону, если эквивалент соли E, то в r-эквивалентном растворе содержится rE граммов соли на 1000 г воды, а Бендер считает за r-эквивалентный раствор такой, в котором на 1000 куб. см *раствора* (а не воды) содержится rE граммов соли. Он относит уд. веса уже не к воде в 15°, а к воде при 4°. Одноэквивалентный раствор нашатыря имеет у него плотность при 15° 1.0157. Если через S_r означим уд. вес такого раствора нашатыря, который содержит в литре r эквивалентов, то по модулярному правилу Бендера раствор соли MG будет иметь плотность $= S_r + r(M + G)$, где под знаками M и G надо подставить модули металла и галоида. По опытам и расчетам Бендера, эти модули умноженные на 1000, равны для 15°: K = 28.9, Na = 23.8, Li = = 7.8, $\frac{1}{2}$Ba = 73.5, $\frac{1}{2}$Sr = 50.0, $\frac{1}{2}$Mg = 21.0, $\frac{1}{2}$Mn = 35.6, $\frac{1}{2}$Zn = = 41.0, $\frac{1}{2}$Pb = 108.7, $\frac{1}{2}$Cu = 43.7, Cl = 0, Br = 37.3, NO^3 = 16.3, $\frac{1}{2}SO^4$ = 20.6; а плотности нашатырного раствора при r эквивалентах в литре $= 1.000594 + 0.015407r - 0.000199r^2$.

Правило модулей Вальсона и Бендера прежде всего показывает, что Кремерс нашел в этих исследователях своих последователей. В самом деле, авторы, как и Кремерс, выражают состав растворов эквивалентами. Это уже само по себе имеет значение, показывая, что идея химизма растворов прививается. Потом ясно, что правило модулей есть не что иное, как вариант на тему Коппа, за которым шел и Кремерс. Копп укоренил в науке понятие равно-

остаточности. Он искал, например, как меняется температура кипения или объем при замене метила этилом, и утверждал, что равные разности в составе определяют если не тождественные, то близкие разности и в свойствах. Модуль есть не что иное, как остаток от вычитания плотностей при одинаковых разностях состава, при замене, например, аммония калием. Понятие равноостаточности оказалось далеко не точным ни в отношении к температурам кипения, ни в отношении к уд. объемам. Оно недостаточно и для плотностей растворов, и у Бендера имеется на то доказательство. При содержании r эквивалентов соли он выразил плотность при 15° следующим образом, с точностью ± 0.0002, на основании своих же наблюдений, например, для

хлористого бария $0.999200 + 0.091200\ r - 0.000900\ r^2$,

хлористого лития $1.001492 + 0.022238\ r - 0.000060\ r^2$.

Если бы правило модулей было верно, то разность этих выражений была бы пропорциональна r, а она равна: $\frac{1}{2}\mathrm{Ba} - \mathrm{Li} = -0.002292 + 0.068962r - 0.000840r^2$. При делении на r должен получиться модуль или постоянное число, а в действительности тогда получается при $r = 1$ число $+0.0659$, при $r = 2$ число $+0.0661$, при $r = 3$ число $+0.0657$. Следовательно, если принять модули Бендера 0.0735 для бария и 0.0078 для лития, т. е. их разность 0.0657, при 3 эквивалентах разности опыта и расчета не будет, а при $r = 2$ она будет в уд. весе 0.0008, т. е. достигнет величины, далеко превышающей погрешность опыта, сколько-либо хорошо веденного. Не будучи точным законом, а лишь первым приближением к закону, правило модулей, как и всякие правила равноостаточности, имеет достоинство простоты и потому важно в истории предмета как средство для распространения во всеобщее сведение понятия о химизме растворов. Уже одно то обстоятельство, что правило модулей найдено было Вальсоном для растворов, содержащих эквиваленты солей на равные веса воды, а распространено Бендером для растворов, содержащих эквиваленты солей на

литр, — указывает, что абсолютной справедливости оно не имеет,[1] а назначается только для первоначального знакомства с соляными растворами, почему и изложено нами в этом вступлении. Оно имеет еще другой смысл в истории предмета. До него, включая и Кремерса, правильностей в растворах искали, изучая объемы, а оно прямо обратилось к изучению уд. весов, что затем выполняет особенно Гросганс и что, и по моему мнению, естественнее и более обещает успеха. Но прежде чем идти далее, покажем еще при помощи объемов некоторые стороны химизма растворов. Для этого остановимся сперва на так называемых объемно-химических исследованиях (Volum-chemische Untersuchungen).

§ 7. Уже Кремерс (Pogg. Ann., *98*, 37 1856) ясно высказал и применил путь исследования уд. весов растворов для решения чисто химических вопросов о взаимодействии солей. Вслед за ним Герлах (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen. Freiberg, 1859, стр. 73) также делает несколько замечаний о расширении, отвечающем насыщению кислот основаниями. Но яснее всего это сделано Реньо (J. Regnault, L'Instit. Fr., 111, 1865; C. r., *63*, 1124). Он брал эквивалентные растворы щелочей и кислот и нашел, что всегда, когда едкое кали, едкий натр или другая им подобная щелочь насыщается кислотою, происходит расширение; если же взят раствор аммиака — всегда сжатие. Полнейшие же объемно-химические исследования даны Томсеном и особенно Оствальдом в Дерпте (Pogg. Ann., Ergänzungsband VIII, 154, 1876; J. pr. Ch., *16*, 385, 1877; *18*, 328, 1878; *22*, 305, 1880). Этот последний показал массою исследованных им растворов щелочей, кислот и солей, что те небольшие изменения объемов, которые происходят при насыщении растворенных кислот основаниями, дают возможность судить об относительном сродстве кислот и оснований. По сущности своей исследования эти прямо не касаются предмета нашего изложения, а потому над ними не станем много останавливаться; они важны для нас прямым указанием на то, что по малому изменению объемов, в растворах происходящему, есть возможность судить

[1] Так как оба способа выражения дают весьма различный состав раствору при одинаковой его эквивалентности (§ 14).

о химизме, действующем при растворении. А это нам и надо демонстрировать с разных сторон.

Одно только обстоятельство в объемно-химических исследованиях заслуживает еще особого разъяснения. Это именно — расширение, происходящее при насыщении, например, едкого натра кислотами: соляной, азотной, серной и др. Откуда оно происходит, так как на основании общераспространенных понятий должно было бы ждать, пожалуй, обратного, т. е. сжатия? Для разъяснения сперва возьмем от Томсена данные (для 18°) об объеме слабых растворов серной кислоты и едкого натра. $SO^3 + 100H^2O$ имеет уд. вес 1.0355, а пайный вес, составу этого раствора отвечающий, $= 1880$, а потому объем $= \frac{1880}{1.0355} = 1815.5$. Точно так же по опыту объем $NaHO + 50H^2O = 896.4$. Для реакции насыщения должно взять один раз указанный раствор серной кислоты и два раза приведенное количество раствора едкого натра, т. е. объем до реакции будет $1815.5 + 2 \cdot 896.4 = 3608.3$. После реакции произойдет $Na^2SO^4 + 201H^2O$, а такому раствору свойствен объем 3633.4, а потому, когда происходит раствор соли, столь разбавленный водою, расширение при насыщении едкого натра серною кислотою $= 25.1$ куб. см на граммовую частицу Na^2SO^4. Но такой же разбавленный раствор можно получить, взяв разбавленный раствор $NaHO + 100H^2O$ (объем $= 1795.9$) и насыщая его крепкою серною кислотою H^2SO^4 (уд. вес $= 1.8341\ \frac{18°}{4°}$ или $\frac{18°}{18°} = 1.8364$ по Мариньяку, а потому объем $= 53.4$), тогда объем до смешения будет $2 \cdot 1795.9 + 53.4 = 3645.2$, а после него будет $Na^2SO^4 + 202H^2O = 3651.3$. Оказывается опять расширение, но уже только равное 6.1 куб. см, т. е. в четыре раза меньшее. Если взять слабую серную кислоту $SO^3 + 200H^2O$, объем которой по Томсену $= 3615.4$, и для насыщения употребить куски едкого натра (уд. вес 2.13, объем $NaHO = 18.7$), то объем до смешения будет $2 \cdot 18.7 + 3615.4 = 3652.8$, а после него 3633.4, а потому произойдет при насыщении уже сжатие.[1] Для дальнейшего разъяснения возьмем еще крепкие растворы, тем более, что в последнем из рассмотрен-

[1] За его величину нельзя ручаться, по несовершенству данных.

ных случаев есть перемена состояния едкого натра из твердого вида в жидкий. Раствору $SO^3 + 50H^2O$ отвечает объем, всё по Томсену, 916.6; $2NaHO + 15H^2O$ — объем 278.4; сумма действующих объемов $= 1195.0$, а происходящий объем $Na^2SO^4 + 66H^2O = 1209.5$, т. е. происходит расширение, равное 14.5 куб. см. Оно опять отвечает частице происшедшей Na^2SO^4. С увеличением крепости происходящего раствора, значит, расширение уменьшается, как уменьшается оно и с неравномерностью крепости щелочи и кислоты, всегда на одну частицу образующейся соли. Ясно, что расширение зависит не от образования соли, не от самого процесса насыщения, а от отношения воды к кислоте, щелочи и соли. Не говоря уже о том, что, взяв безводную окись натрия Na^2O (объем $= 22$, потому что уд. вес $= 2.8$) и серный ангидрид SO^3 (объем $= 41$, потому что уд. вес $= 1.9$), получится при образовании Na^2SO^4 (объем $= 53.6$, потому что уд. вес $= 2.65$) большое сжатие (из 63 объемов только 54); взяв даже водную нормальную серную кислоту H^2SO^4 (объем $= 53.3$) и едкий натр $2NaHO$ (объем $= 37.4$), получим небольшое сжатие, потому что из 90.7 объема получим (для $2H^2O + Na^2SO^4$) $2 \cdot 18 + 53.6 = 89.6$ объема, хотя при этом (как и в растворах) происходит в химическом смысле не соединение, а лишь замещение, так как из 3 частиц ($H^2SO^4 + 2NaHO$) происходят также 3 частицы ($Na^2SO^4 + 2H^2O$), реакции же замещения, говоря вообще, совершаются почти без изменения объема. Из всего этого ясно следует, что не самое насыщение есть причина замечаемого расширения, а вода и ее химические отношения в растворах. Это станет очевидным, если взглянуть на дело с той стороны, что до насыщения отделить воду от серной кислоты и от едкого натра трудно, можно только при значительном повышении температуры выше 300°, да и то не всю, останется гидратная вода, а от сернонатровой соли можно выделить всю воду легко даже ниже 100°. Значит, в деле участвовала вода в ином химическом состоянии, чем получается она после насыщения. При насыщении так сказать, освободилась вода, бывшая связанною значительным химическим притяжением с серною кислотою и едким натром. А разложение сопровождается, как я давно уже показывал на

примерах, увеличением объема, поэтому только при насыщении водных растворов происходит расширение.[1] Разобрав только один пример объемно-химических исследований, я не думаю окончательно выяснять всех замеченных здесь отношений, а желаю только над частностию развить знакомство с химизмом растворов. К тому же разряду понятий относятся добытые уже сведения о растворении водных и безводных солей.

§ 8. Уже Плейфер и Джоуль в 40-х годах показали большое различие в сжатии при растворении водных и безводных солей. Они даже утверждали, что объем, занимаемый в растворе солью, содержащею кристаллизационную воду, равен объему кристаллизационной воды, т. е. сама соль объема не занимает. Персо в 1865 г. (C. r., *60*, 1014, 1339) показывает, что при растворении безводных солей, способных соединяться с кристаллизационною водой, например $SrCl^2$, Na^2CO^3, $CuSO^4$, Na^2SO^4, происходит значительное сжатие, а при растворении тех же солей, соединенных уже с кристаллизационною водою, сжатия не замечается (почти). Однако Линдиг (Pogg. Ann., *128*, 157, 1860) показал, что образование каждого кристалла глауберовой соли сопровождается увеличением объема, т. е. растворение — сжатием. Предмет уяснился, можно сказать, окончательно, когда Фавр и Вальсон (C. r., *79*, 968, 1036, 1874) исследовали растворы солей, содержащих кристаллизационную воду, и показали прямым опытом и уд. весами растворов и самых солей, что при растворении солей, уже содержащих кристаллизационную воду, происходит малое сжатие, сравнительно с растворением тех же солей безводных. Когда на литр воды взять (эквивалент) 98.2 куб. см кристаллической соды $\left(\frac{1}{2}Na^2CO^3\,10H^2O\right)$, то после растворения прибывает объем на 91 куб. см, т. е. сжатие равно всего только 7 куб. см. Если же растворить в литре воды 22 куб. см безводной соды $\left(\frac{1}{2}\,Na^2CO^3\right)$, то объем воды прибывает всего на 1 куб. см, т. е. сжатие = 21 куб. см на литр воды.

[1] Сущность объяснений, данных Мюллер-Ерцбахом (Lieb. Ann., 221, 125, 1883) для расширения при нейтрализации, сходна с вышеизложенным, хотя ограничивается более тесным рядом данных.

Не увеличивая числа примеров, заметим только, что этот род исследований ясно указывает на растворение, как явление совершенно того же порядка, как и соединение с кристаллизационною водою, потому что оно, как давно известно, сопровождается сжатием. А так как при нем, несомненно, участвуют явные химические силы, то они же действуют и при растворении. Иногда делают, однако, совершенно иной вывод. Говорят, что сперва происходит химическое соединение, такое же, как с кристаллизационною водою, а потом механическое растворение. Но ничто такой взгляд не оправдывает в его подлинном смысле, потому что при растворении веществ, содержащих кристаллизационную воду, все-таки сжатие происходит. Надо и можно только допустить, что соединения с водою, хотя бы солей, бывают различной меры прочности и напряжения силы. Это совершенно подобно тому, например, что сера с хлором дает SCl^2, но стремится дать, и на холоду дает, легко разлагающееся дальнейшее соединение SCl^4. Из того, что оно мало прочно, не следует вовсе, что в нем содержится только SCl^2, что сера не даст высшего хлористого соединения, потому что и двухлористая сера сама разлагается, образуя однохлористую серу. Так как я не считаю в настоящее время уместным и правильно поставленным вопрос о состоянии тел в растворе,[1] то поэтому и не вхожу в дальнейшее обсуждение

[1] Неуместно ставить такой вопрос о растворах, не ставя его для других случаев химического соединения. Отчего же не спросить, находится ли в пятихлористом фосфоре треххлористый, или в спирте эфир, или этилен или этан? Унитарная химия научила обходить такие вопросы, доходя до подробностей строения. Надо привыкать унитарную мысль прилагать и к толкованию растворов. Не всякий начальный вопрос достоин разъяснения и возможен для разъяснения, есть вопросы и в науке, не стоящие разъяснения и невозможные для него. Надо искать в окружающем тех сторон, которые, подчиняясь анализу, способны вести к синтезу, иначе будет бесплодная трата времени и силы. Считая таким вопрос о состоянии части воды в растворе в истинно химическом соединении (каково соединение с кристаллизационною водою), а другой — в каком-то ином, я стараюсь его обходить во всем дальнейшем изложении, и свое решение освещаю вопросами: где и какова граница того, что считают истинными химическими соединениями? Не так же ли этот вопрос стоит в истории химии, как вопрос о различии атомных соединений от молекуляр-

этой стороны предмета, тем более, что в некоторых примерах (HCl, H^2SO^4, NaHO и др.) будет необходимо коснуться этого предмета впоследствии. Сам я из всей совокупности сведений о растворах извлек то убеждение, что связь растворителя и растворенного тела вполне химической природы, но так как в химических связях есть степени по напряжению силы, действующей между связываемыми частями, то и в растворах действующая сила, связь производящая, бывает различного напряжения. Для убеждения в этом мне кажутся особенно важными те факты, которые касаются растворов, наиболее богатых водою. Если в крепких растворах, как в соединениях, подобных соединениям с кристаллизационною водою, допустить действие химических сил, а при дальнейшем разбавлении считать уже наступление одних

ных? Да и что за следствия ожидаются от решения вопроса в утвердительном смысле? А что именно так смотрят многие еще ныне на дело растворов, достаточно цитировать слова Бертело (Mécanique chimique, II, стр. 161): «Chaque dissolution est réellement formée par le mélange d'une partie du dissolvant libre avec une partie du corps dissous, combinée au dissolvant, suivant la loi des proportions définies». Он, как и Томсен, потому и разыскивает, со сколькими паями воды HCl соединена, образуя раствор. Надо только продолжать рассуждение в ту же сторону, в которую уже пошли, чтобы дойти до того, что вся вода раствора соединена с растворенным телом. Но соединения бывают и разной степени прочности и разной изомерности, разного строения, как и разных элементов, а потому, отрицая случай механического смешения в образовании растворов, не только не следует отказываться от мысли определять химическое строение растворов, а напротив, необходимо именно искать его. Когда эти мысли пройдут в общем сознании, только тогда, по моему мнению, начнется эпоха правильной разработки сведений о растворах; они просветлят взгляд на обычные химические соединения, происходящие под влиянием сил более значительных. Мое мнение, в § 1 отчасти высказанное, состоит в том, что в растворах должно признать подвижное равновесие составных его начал, а потому я никак не могу, например, допустить мысль о том, что во всяких растворах соляной кислоты в воде содержится некоторое одно ее определенное соединение $HCl nH^2O$, механически смешанное с водою. Это механическое смешение данного $HCl nH^2O$ с водою само есть раствор этого тела в воде, и дело понимания растворов не подвигается вперед, если мы растворение HCl переводим только на растворение определенного соединения $HCl nH^2O$. Мой взгляд на растворы динамический, и я не согласен с господствующим статическим воззрением.

физико-механических сил, тогда слабые растворы должны были бы представлять наименее самостоятельности, наибольшее подобие с механическими смесями. В действительности же наблюдается противное этому. Так, при образовании слабых растворов едкого натра и соды сокращение до того велико, что раствор занимает объем меньший, чем вода, в нем содержащаяся. Когда 3600 объемов воды растворяют столько безводной соды, что происходит раствор $Na^2CO^3 + 200H^2O$, получатся только 3596 объемов. Сода не только не увеличила объем воды, взойдя в нее, распределившись в ней, — она даже сблизила частицы воды. Это совершенно подобно тому, что 24 объема металлического натрия, поглотив кислород до образования Na^2O, дают только 22 объема, и то же количество натрия дает всего 18.7 объема NaHO. Если понятно, почему малое количество воды, прибавленной к серной кислоте, особенно сильно притягивается ею, сжимается до того, что увеличивает ее плотность, то, мне кажется, также должно быть понятно, почему малое количество серной кислоты, прибавленной в воде, наиболее сильно ею притягивается, изменяется. Если это упустить из виду, надо подчинить растворяющую силу воды такой же силе серной кислоты, не видеть того, что акт растворения есть акт взаимности, обоюдной склонности, общего тяготения. В слабейших растворах наиболее мало выказываются свойства механической силы, наиболее резко выступает химизм, уподобление растворенного растворителю. Так, сравнительно легкий хлористый литий, прибавленный в количестве 1% к воде, увеличивает ее плотность на 0.006, а слишком вдвое более тяжелая азотносвинцовая соль — только на 0.008. Если же взять 35%-й раствор первой соли, то увеличение содержания на 1% влечет возрастание плотности на 0.007, а у азотносвинцовой соли на 0.015, т. е. именно с лишком вдвое. Химизм раствора, значит, яснее сказался в слабейшем растворе, чем в крепком. А потому, если признать химические силы в крепких растворах действующими, — в слабых их также должно признать, чтобы оставаться логически последовательным, а в крепких растворах невозможно не допустить действия явных химических сил, подобных тем, которые влекут к соединению

с кристаллизационною водою, или к образованию двойных солей и т. п.

§ 9. Прежде чем итти далее и оторваться от вопроса о химизме растворов, считаю необходимым остановить еще внимание читателя на том, что обычные растворы, подвергаемые обсуждению и изучению и действующие в природе на заводах и в лабораториях, суть водяные, нами изучаемые. А вода — во всех отношениях жидкость особых свойств в химическом и физическом смысле. Ее частица легка, т. е. ее плотность пара меньше, чем у всех других жидкостей; ее сцепление частей велико, сравнительно с другими жидкостями; ее расширение от тепла совершенно исключительно; ее теплоемкость сравнительно огромна, как и ее скрытое тепло; она химически очень прочна; она вступает и в соединения, и в двойные разложения с такою массою тел, как ничто другое; она истинный тип массы тел, — словом она жидкость исключительная. А потому естественно спросить: наблюдаемое над водными растворами может ли быть обобщаемо на все растворы? Жаль, конечно, что относящихся сюда наблюдений мало, но все же те, которые имеются, говорят утвердительно. Бюсси и Бюинье в 1865 г. (Ann. chim. phys., 4 sér., *4*, 1) прямыми наблюдениями показали, что спирт и эфир при взаимном растворении дают сокращение, а именно, при смешении 2 паев эфира с 1 паем спирта сокращение на 100 взятых объемов равно 0.84 объема; при других отношениях оно меньше, например, когда взят пай эфира и 2 пая спирта, сокращение = 0.74 объема на 100.[1] При растворении эфира в сернистом углероде сокращение также ясно наблюдается, хотя в 4 раза менее предшествующего. При смешении хлороформа и спирта хотя наблюдается, смотря по пропорции, то охлаждение, то нагревание, также всегда замечаем сокращение. Но при смешении спирта с сернистым углеродом наблюдается расширение, достигающее до 1% (при растворе, содержащем 2 пая спирта и $3CS^2$), а также и охлаждение.

[1] Не был ли их эфир влажен? Если так, что легко может быть, потому что влажность и спирт трудно удаляются из эфира, тогда с сухим эфиром, вероятно, сокращение будет меньше.

Из этого следует, во-первых, что, действительно, в обычных случаях водные растворы дают гораздо более явные признаки химического действия, так что сжатие часто доходит до 5, даже 10%. С другой стороны, оказывается возможность, хотя и редкая, расширения при образовании растворов, а если так, то возможны случаи и неизменности объема при растворении или разбавлении растворов.

Эти последние случаи, действительно, могут быть и в водяных растворах, подобно тому как при химических соединениях в тесном смысле давно известны подобные явления. Но расширение при растворении или разбавлении так же редко, как сокращение объема при нагревании. Так же точно, хотя вообще образование сложного тела из составных начал сопровождается выделением тепла, но есть ряд тел, образующихся с поглощением тепла, например, CS^2 из угля и серы. Все это оттого, что всякий из этих процессов сложен, и мы наблюдаем только алгебраическую сумму влияний, из которых одни положительны, другие отрицательны. Для убеждения в том, что при растворении в воде происходит иногда расширение, не станем указывать на давно известный пример нашатыря,[1] потому что тело это твердое и, переходя в раствор, должно изменить состояние, а потому и объем, а возьмем другой, также давно цитируемый, пример аммиачного раствора. Если крепкий раствор едкого аммиака смешивать с водою, происходит сжатие, но более слабые растворы, разбавляемые водою, дают, говорят, расширение. Томсен дает $\left(\frac{18°}{18°}\right)$ объем 582.1 для $NH^4OH + 30H^2O$ (уд. вес 0.9878). Смешивая с 20 частицами воды, занимающими объем $20 \cdot 18$ (потому что вода при 18° принята за единицу плотности, а частичный вес ее $= 18$), получим для $NH^4OH + 50H^2O$ объем 941.9 (уд. вес 0.9927), тогда как сумма объемов до смешения была $582.1 + 360 = 942.1$. Происходит, по-видимому, малое сжатие, равное 0.2 куб. см на 942.1 куб. см или около 0.02% первоначального объема. При смешении $NH^4OH + 30H^2O$ с $70H^2O$ сжатие на 1842.1 объема равно 0.9, т. е. около

[1] Еще Юр в 20-х годах считал это фактом известным; о нем затем не раз говорили как о новом. См.: Schweiger's Jahrb. Ch. u. Phys., *32*, 456, 1821.

0.05%, потому объем происходящего раствора $NH^4OH + 100H^2O =$ $= 1881.2$. Расширение, значит, если есть, — невелико, но, судя по многим определениям (Юра, Мейснера, Герлаха и других), оно заметно. Известно также, что слабый спирт, смешиваясь с водою дает расширение (Рудберг). Для растворов иодной кислоты Томсен (Thermochemische Untersuchungen, Bd. II, стр. 429; Ber., 71, 1874) принимает отсутствие и сжатия и расширения;[1] начиная от раствора $JHO^4 + 22H^2O$, с которого начаты им определения, прибавление воды не сопровождается изменением объема в пределах точности наблюдения, так что растворы, содержащие сверх того еще nH^2O, увеличиваются в объеме ровно на n 18, т. е. на столько, сколько прибавляется воды.

В доказательство того, что иные, кроме водяных, растворы имеют в сущности такое же химическое строение, как и водяные, считаю полезным указать на то, что при изучении явлений понижения температуры образования льда Рауль показал, что всякие другие растворители (уксусная и муравьиная кислоты, бензол, бромистый этилен и др.), способные кристаллизоваться из слабых растворов, дают явления совершенно того же порядка, как и вода (Ann. chim. phys., 6 sér., *2*, 66, 1884), что указывает ясно однообразность отношения растворенных тел к воде и другим растворителям. Только мера понижения температуры плавления — различна, а порядок явления сохраняется. В дальнейшем изложении я ограничиваюсь водяными растворами, но из сказанного следует, что выведенное для них в существеннейших чертах должно повторяться и во всяких других растворах, а по основной моей мысли то же должно встречаться и во всех случаях химического взаимодействия, в иной мере, но в том же существе.

Считаю не излишним упомянуть затем, что образование сплавов с их характерными свойствами, а иногда и с совершенно ясно выраженными признаками определенных соединений, во всех отношениях подобно образованию растворов, тем более, что

---

[1] По важности этого примера для теории растворов, определения Томсена заслуживают особо тщательной проверки.

большинство сплавов сперва и представляет жидкий металлический раствор. А в сплавах ясно, что иные совершаются со сжатием, другие с расширением. Так, например, из работы Кальверта и Джонсона над сплавами (Phil. Mag., *18*, 354, 1859) известно, что сплав SnCu, содержащий 35 частей меди и 65 частей олова, имеет уд. вес 7.99, вместо 7.80, какой следовало бы иметь, судя по количеству и плотности меди и олова. Сплав 89 частей меди и 11% олова вместо 8.615 имеет плотность 8.825. Сплавы меди с цинком, цинка с оловом и др. также образуются со сжатием. Расширение происходит при образовании сплавов ртути с оловом, висмута со ртутью, висмута с сурьмою, олова со свинцом и др. Например, сплав Sn^2Pb (46.8% свинца) имеет уд. вес 8.774, а если бы образовался без расширения, то должен был бы иметь уд. вес 9.232.

§ **10.** Итак, хотя растворы постепенно изменяют свой уд. вес, сообразно с последовательным изменением состава, и этим представляют как бы признаки механических смесей, тем не менее не только однородность растворов, насыщение и разнообразие растворимости, не только переходы растворов в определенные химические соединения, не только новые свойства, проявляющиеся в растворах противу первоначально взятых для того тел,[1] но даже и уд. вес растворов показывает, что они суть химические соединения, определяемые силами, свойственными малейшим отдельностям — частицам и атомам — тел, раствор образующих.

Химизм растворов составляет причину того, что раствор каждой отдельной пары веществ (например, воды и определенной соли) необходимо изучать отдельно, опытным образом, для того чтобы по плотности судить о составе — пока не найдутся

[1] Укажем для примера на то, что крепкая соляная кислота разлагает сернистую сурьму, образуя сероводород, а в присутствии слабой соляной кислоты сероводород осаждает сернистую сурьму. Бертело показал, что грань крепости лежит около состава $HCl + 6H^2O$. Растворы более крепкие, кроме того, способны выделять NaCl из раствора, а слабейшие не имеют этого свойства (C. r., *76*, 744, 1873).

общие законы, управляющие изменением уд. веса растворов, и не дадут возможности по составу наперед предугадывать уд. вес растворов. Эти законы, очевидно и несомненно, будут носить характер законов химико-механических, потому что растворы составляют ступень перехода от явлений чисто химических к явно механическим. Расчистить путь в этом отношении — собранием и обработкою скопившегося в науке материала, разбросанного в летописях науки, составляет одну из целей предлагаемого труда. Цель эта, однако, так отдаленна и настолько отвлеченна, что не могла бы одна дать силы на затрату массы труда и времени, которые потребны для того, чтобы ее достигнуть, тем более, что, употребляя только часть их на новую опытную разработку одного из множества частных вопросов, относящихся до растворов, можно надеяться достичь большого интереса, дав свой вклад в хранилище опытных знаний. Но у меня есть другая живая цель: известно всякому, что уд. весами растворов на каждом шагу пользуются в лабораториях, на заводах и вообще в промышленности. И мне желательно собрать, вычистить и заострить орудие для этой потребности.

Количественное определение состава, даже при помощи таких облегчающих средств, каковы титрование и колориметрия (анализ по цветовому оттенку), сложнее, продолжительнее, а иногда и сомнительнее, чем определение состава по уд. весу, конечно, не во всех, но во множестве случаев. Зная, по возможности точно, зависимость уд. веса от состава, можно затем с легкостью в соответственных случаях делать количественное определение состава с большою точностию, в несколько минут времени. Если это суждение каждый раз будет иметь предел в степени точности определения уд. веса, то тем более оно определится степенью точности сведений о зависимости состава от уд. веса. Поэтому ближайшая цель моя состоит в собрании и обработке достоверных сведений об этом предмете, тем более, что те, которые доныне находятся в обращении, часто должны были бы давно замениться лучшими, и без разработки всех частностей выбора часто сделать невозможно. Это ясно из примера многих новых

физико-химических исследований растворов (над электропроводностию, сцеплением, вязкостию, показателем преломления и т. п.), при которых требовалось знать и крепость раствора, и его плотность; исследователям (например, Кольраушу, Квинке, Ленцу, Гладстону, Канонникову и многим другим) приходилось самим производить эту побочную работу. Благодаря этому, однако, запас данных накопился, но все еще очень часто нет уверенности в числах.

В некоторых случаях, например при определении содержания спирта или глицерина в их смесях с водою, никакой другой прием не дает столь общедоступного, точного и быстрого средства для суждения о составе, как определение уд. веса. В определении сахаров, кислот, солей и щелочей уд. веса их растворов часто сокращают время, необходимое для анализа. В будущем, когда сведения сделаются точными, можно будет сократить даже и обычные приемы весового анализа, переводя отделенное вещество в раствор и определяя количество растворенного вещества — уд. весом. Это может дать вес отделенного вещества с большою точностию и притом очень скоро. И хотя анализ по уд. весу растворов предполагает отсутствие третьего, постороннего вещества (в растворе соли другой соли), но при разработке предмета, надо думать, найдутся приемы обойти эту невыгоду. Подвергая вещество, в растворе содержащееся, определенному химическому изменению и определяя изменение уд. веса, этому соответствующее, можно надеяться в некоторых случаях получить сведение о содержании измененного или не изменившегося вещества в присутствии третьего тела. Так, Шансель, заметив перемену в объеме сахарного раствора при его инверсии от действия серной кислоты, предложил этот способ как сахарометрический. Во многих случаях о чистоте и ценности продажного вещества можно судить, растворив навеску его в отвешенном количестве воды и определяя уд. вес полученного раствора. Такова, например, патока. Даже о действительной крепости серной кислоты наилучше можно судить, доведя ее прибавлением определенного количества воды (для этого взвесить надо

сперва определяемую серную кислоту, а потом полученный из нее раствор, а не прибавляемую воду, потому что часть ее при смешении испарится) до такого разбавления, при котором наиболее изменяется уд. вес с составом. Вывод, полученный при этом, будет во много раз точнее прямого определения уд. веса, потому что уд. вес крепкой серной кислоты меняется мало от прибавки воды, а при известном разжижении гораздо более. Подобные приемы, вместе с выработкою средств для точного и скорого определения уд. веса, еще недостаточно распространены во всеобщем сведении, а потому в соответственных местах своего изложения я не премину указывать на частных примерах их значение и пополнять пробелы в исследованиях, а чрез то надеюсь содействовать еще более широкому и точнейшему, чем ныне, применению способа определения уд. весов растворов к быстрому суждению о их составе. Далее будет очевидно, что имеющийся ныне запас точных данных о зависимости уд. веса от состава растворов очень часто или страдает неполнотою, или лишен возможной точности, или даже не существует в тех случаях, в которых именно для заводской и лабораторной практики его необходимо иметь, а потому, сводя в одно целое весь материал, оказавшийся в научных летописях, мне доступных, я надеюсь вызвать новые дополнения этого рода наблюдений и чрез то помочь расширению рассматриваемой области в практическом применении к анализу. Сам я, при ограниченности времени и средств, могу только в немногих случаях содействовать этому желаемому нарастанию точного основного материала, потому что, как ни кажутся на первый раз просты исследования этого рода, в действительности они не только очень продолжительны, но и сверх того представляют иногда неожиданные трудности в получении действительно чистых веществ, необходимых для основных определений, и в определении истинного состава, что я испытал уже, занимаясь исследованием растворов спирта в воде, как о том можно судить по подробному описанию этого моего исследования в сочинении «О соединении спирта с водою» (СПб., 1865). Предлагаемое исследование в сущности есть продолжение

упомянутой моей работы. Она, будучи мотивирована задачами чисто теоретического свойства (разысканием состава спирта, представляющего наибольшее сжатие), как оказывается в результате протекших уже 20 лет, послужила и прямой практике дела, потому что сперва в Голландии, а потом в Германии[1] и отчасти в Австрии результаты этой моей работы приняты в основание алкоолометрии, дающей для виноделия, винокурения и акцизного дела единственную возможность количественных технических расчетов. Тогда, как и теперь, я уверен в том, что не только нет розни, а есть полная гармония единства между теми требованиями, которые предъявляет интерес чисто научный, теоретически абстрактный, и теми, с которыми относится к делу та заводская, торговая и вообще промышленная деятельность, которую одну иным хочется считать живою практикою. Уже выше в немногих вступительных словах, а в конце исследования подробнее, над совокупностию данных, я стараюсь разобрать, сколько позволяют мои силы, те чисто химические интересы, которые имеются в точных сведениях о соотношении состава растворов с их уд. весом. Теперь же считаю необходимым остановить внимание на том, что цель опытного, наивозможно точного и общего изучения предмета рассматриваемой зависимости не может быть достигнута без обобщения собранных сведений, по тому уже одному с самого начала, что надо иметь весы для определения степени доверия к наблюдениям данного ряда, иначе, т. е. без этих весов обобщения, на одни слепые данные опыта положиться нельзя, что становится ясным, когда имеются два или несколько несогласных рядов опытных данных относительно одного и того же раствора. Так, даже для такого тела, как

---

[1] По отношению к Германии я узнал об этом только недавно из «Physikalischchemische Tabellen von Landolt und Börnstein» (Berlin, 1883), где на стр. 150 прямо сказано, что Проверочная Германская Комиссия (Kaiserliche Normal Eichungs Kommission) принятые ею для спиртомерных таблиц данные обосновала на моих выводах. Здесь не мешает упомянуть о том, что у нас действует и до сих пор прежде бывшая в немецком употреблении система уже устарелых данных Траллеса.

серная кислота, и даже между лучшими наблюдениями в некоторых процентных отношениях есть еще большие опытные разноречия, например для кислоты, содержащей 17.88% H^2SO^4 (такой раствор отвечает формуле $H^2SO^425H^2O$), уд. вес при 0° по данным Бино есть 1.1376, а по данным Мариньяка 1.1337, а такая разность уд. весов соответствует примерно полупроценту серной кислоты, или около сороковой доли ее содержания. Для серной кислоты значительной крепости, именно той, которая более всего требуется в заводском деле и в торговле, разноречия показаний составляют целые проценты и даже более, как увидим, разбирая данные, сюда относящиеся. В менее же изученных растворах иногда встречаются случаи разноречий еще гораздо более крупных. Так, данные Франца для растворов треххлористого железа совершенно разноречат с данными Шульта для того же раствора. Уд. вес 1.55 отвечает по Францу почти 55%, а по Шульту менее чем 50%. Судя по данным Кеммерера, раствор уд. веса 1.052 содержит 10% иодноватого ангидрида, а по данным Томсена только 5.8%. Конечно, нередко можно сделать выбор между данными, судя по описанию приемов исследования или прямо по известности — заведомо точного — имени наблюдателя. Но такой выбор иногда далеко не ответит действительности. При близости данных, т. е. когда они расходятся только в пределах возможных ошибок наблюдения, а также при отсутствии критериев для выбора, приходится довериться среднему результату, но он не дает уверенности и всегда вводит сомнение. Таким и оставалось бы дело опытных знаний, если бы их сведения не освещались теоретическими построениями, цель которых в конце концов состоит всегда в том, чтобы, исходя из немногих основных положений, предугадать частности действительности. Даже первое, так сказать геометрическое, отношение к предмету наблюдений дает уже указания драгоценного свойства. Пусть известен ряд уд. весов растворов, последовательно изменяющихся по составу. Природа растворов такова, что при последовательности изменения в составе будет существовать непременно и постепенность в изменении уд. веса, такая постепенность, что малое

приращение количества растворителя или растворенного тела будет производить малое, но определенное изменение уд. веса. А такого рода явления всегда могут быть выражены графически сплошною кривою линиею, постепенно меняющею свой изгиб, или побег, т. е. наклонение к осям, по которым отмечается состав или уд. вес, и такие кривые с известною степенью приближения всегда могут быть выражены алгебраически. Следовательно, если графически изобразить полученный ряд данных, отложив по одной оси состав, выраженный тем или другим способом, процентами или числом частиц, а по другой оси уд. веса, то данные наблюдения выразятся стройною кривою, внешний вид и свойства которой одни уже могут много дать для суждения о достоинстве наблюдений, потому что при плохих наблюдениях получится ломаная линия, явно указывающая на существование погрешностей в определении той или другой переменной — состава или уд. веса — или в обеих. Для примера можно привести сравнение наблюдений Кеммерера (Pogg. Ann., *138*, 402, 1869) и Томсена (Ber., *71*, 1874) над раствором иодноватого ангидрида J^2O^5 в воде. Наблюдения Томсена выражаются равномерно идущею кривою, а данные Кеммерера — ломаною линиею, почему уже можно заключить, с некоторою вероятностию, о том, что данные Томсена собраны тщательнее, что согласно и с тою заслуженною научною славою, которою пользуется имя этого датского химика. Но графическое изображение данных, весьма пригодное для кабинета, где нет надобности ограничиваться размерами сетки для нанесения точек наблюдения, тогда только и может служить на пользу точности сравнений, когда производится в больших размерах. А это вовсе неудобно для печати. И затем, каковы бы ни были размеры сетки, графическое изображение данных не может превзойти известной степени отчетливости и представляет многие другие затруднения, которые я не считаю надобным здесь особо рассматривать. Оно полезно как помощь, наглядность. Стройность линий, выражающих ход естественных явлений, измеримых в двух своих переменных, может быть сделана очевидною алгебраически, по расчету, из

данных вытекающему. Как делать его в применении к выражению зависимости плотностей растворов от их состава, брать ли за одну переменную уд. веса или объемы, а за другую процентный или химический, частичный состав, словом, как интерполировать данные опытов, нами разбираемых, я считаю удобнее всего рассматривать над частными примерами, для чего и выбираю растворы двух тел, едва ли не более всех изученных — это растворы поваренной соли и серной кислоты (гл. II и III).

Кроме оценки способов наблюдения и геометрических построений их результатов, мерилом для убеждения в правильности данных измерения плотностей служат затем химические аналогии, исходящие из сведений о превращениях тел и об их других свойствах. И эта сторона предмета, равно как и изложение попыток отыскать естественные законы, управляющие отношением уд. весов растворов, должны быть излагаемы при разборе частностей, потому что там видна степень пригодности их к делу действительного знания предмета.

Поэтому главное внимание наше сосредоточено в предлагаемом исследовании на частностях, касающихся растворов исследованных по сих пор тел. Посвящая две главы двум названным типическим примерам растворов (поваренная соль избрана как представитель твердых тел ограниченной растворимости, а серная кислота служит типом жидкостей, во всех пропорциях растворяющихся в воде), затем я рассматриваю данные, относящиеся примерно к растворам 200 различных тел.

Но прежде чем приступить к этому разбору частностей, необходимо сказать о тех двух переменных: уд. весе и составе, — которых зависимость станем рассматривать, — все то, от чего зависит определенность их выражения. Для ясности и краткости изложения описательной части исследования нельзя избежать этого, иначе могли бы оставаться недоразумения или пришлось бы делать в изложении отступления, затемняющие его ход. Эти общие заметки, касающиеся уд. весов и состава растворов, изложены вслед за сим в пяти параграфах. Их назначение состоит,

однако, не в том одном, чтобы облегчить дальнейшее изложение, но также в том, чтобы будущим исследователям, особенно начинающим, облегчить возможность содействовать своими трудами накоплению опытного материала, касающегося до уд. весов растворов. Эти новые труды нужны не только для техники и анализа, но и для разработки еще неясного вопроса о природе растворов. Этот вопрос теперь на череду в науке, и не будет неуместным выразить здесь желание, чтобы русские свежие силы почаще посвящали свои труды этой части химии. Абашев, Алексеев, Канонников, Коновалов и некоторые другие русские ученые уже внесли свои труды в эту часть химии, ныне занимающую умы многих ученых Европы.

§ 11. *Поправка уд. веса на взвешивание в воздухе.* Если плотность d раствора определена взвешиванием сосуда с раствором и с водою, без определения давления и температуры воздуха, в котором производились взвешивания, то все же можно сделать весьма близкую к действительности[1] поправку, требующуюся для взвешивания в пустоте, потому что в обычных условиях (в комнате при температуре от 10 до 20° и при давлениях от 730 до 770 *мм*), вес одной куб. меры воздуха близок к 0.0012,[2] если вес той же кубической меры воды $=1$, а гири (латунные) имеют уд. вес около 8 и не более 9, в среднем 8.5. Назовем через P вес данного объема раствора, а через p вес такого же объема воды. Объем вытесненного при взвешивании жидкостей воздуха весит поэтому около $p \cdot 0.0012$, но гири при взвешивании раствора теряют в весе $\frac{p \cdot 0.0012}{8.5} = p \cdot 0.00014$, а при взвешивании воды $p \cdot 0.00014$; вес же воздуха, вытесненного гирями, действует

[1] Точная поправка требует знания при каждом взвешивании барометрической высоты, температуры и влажности воздуха весов, истинного объема сосуда и плотности гирь. Необходимые сведения найдутся в курсах физики и в моих сочинениях: «О соединении спирта с водою», «Об упругости газов», «О барометрическом нивеллировании».

[2] При указанных пределах температуры и давления (также влажности) этот вес может меняться от 0.00115 до 0.00126.

в иную сторону сравнительно с весом воздуха, вытесненного жидкостями, потому что гири лежат на одной, а жидкости на другой чашке весов. Поэтому истинный вес (в пустоте) раствора будет $P+p\cdot 0.0012-P\cdot 0.00014$. А так как d или неисправленный уд. вес раствора $=\frac{P}{p}$, то вместо p можно поставить $\frac{P}{d}$, а потому вес раствора в пустоте равен

$$P\cdot\left(0.99986+\frac{0.0012}{d}\right).$$

Точно так же вес воды в пустоте оказывается близким к $p+p\cdot 0.0012-p\cdot 0.00014$ или к $p\cdot 1.00106$. Искомый же уд. вес в пустоте, т. е. исправленный на взвешивание в воздухе, равен весу раствора в пустоте, деленному на вес воды в пустоте. Это частное будет содержать лишь d, т. е. уд. вес без поправки,[1] а потому, зная его, найдем истинный вес, а именно он равен:

$$d\cdot\frac{0.99986+\frac{0.0012}{d}}{1.00106}=d\cdot 0.99880+0.00120=d+0.0012\,(1-d).$$

---

[1] Это произойдет, строго говоря, лишь тогда, когда P и p получены при одинаковом весе воздуха. Если этого нет, если, например, вес воды p определен при сухом и холодном воздухе, когда вес его близок к 0.00125, а вес раствора P определен при теплом и влажном воздухе, когда вес его близок к 0.00115, то поправка их взвешивания будет иная. Если уд. вес без поправки $=1.5$, то в упомянутых условиях с поправкою он будет $=1.49948$; если же при определении P вес воздуха будет 0.00125, а при p 0.00115, то поправленный уд. вес будет $=1.49931$. Если же вес воздуха при определении P и p будет один и тот же, то исправленный вес будет при 0.00115 равен 1.49942, а при 0.00125 станет $=1.49937$, т. е. будет таким, как дано в нижеприводимой таблице. Отсюда вытекают два очевидных вывода. Во-первых, при определении уд. весов следует вес воды и раствора наблюдать друг за другом непосредственно, т. е. по возможности при одной и той же плотности воздуха, если желательно прямой результат взвешиваний возможно точно исправлять по отношению к пустоте. Во-вторых, очевидно, что при ином приеме могут всегда вкрасться погрешности, от одного взвешивания в воздухе зависящие и доходящие до четвертой десятичной (как видно из сравнения 1.49948 с 1.49931), т. е. пятая десятичная будет не надежна, если нет

На основании этого выражения составлена прилагаемая таблица, в которой три столбца: первый есть d, или плотность в воздухе, во втором дана та поправка, которую должно придать (тогда при ней знак $+$) к d или отнять (тогда при ней знак —) от d, чтобы получить уд. вес в пустоте; в третьем же столбце дан исправленный уд. вес, т. е. отнесенный к пустоте;

Плотность в воздухе	Поправка	Уд. вес в пустоте	Плотность в воздухе	Поправка	Уд. вес в пустоте
0.7000	+0.00036	0.7004	**1.6000**	—0.00072	1.5993
0.8000	+0.00024	0.8002	**1.7000**	—0.00084	1.6992
0.9000	+0.00012	0.9001	**1.8000**	—0.00096	1.7990
1.0000	0	1.0000	**1.9000**	—0.00108	1.8989
1.1000	—0.00012	1.0999	**2.0000**	—0.00120	1.9988
1.2000	—0.00024	1.1998	**2.5000**	—0.00180	2.4982
1.3000	—0.00036	1.2996	**3.0000**	—0.00240	2.9976
1.4000	—0.00048	1.3995	**3.5000**	—0.00300	3.4970
1.5000	—0.00060	1.4994	**4.0000**	—0.00360	3.9964

Очевидно, что при определении уд. веса с точностию до четвертой десятичной *всегда* должно делать рассматриваемую поправку, но когда довольствуются тремя десятичными знаками и имеют дело с растворами, мало отличающимися от воды, тогда можно ею пренебречь. Если же требуется иметь погрешность не более 0.00005, необходимо всякое взвешивание исправлять на вес вытесненного воздуха, как описано в моем сочинении «О соединении спирта с водою», 1865. Для еще большей точности в определении уд. весов необходимы приемы точнейших физических определений, особенно если плотность значительно отличается от единицы. Но и при этих приемах едва ли ныне возможно доводить абсолютную точность до миллионных долей плотности, потому что в большинстве случаев уд. вес изменяется уже в миллионных

постоянной точной поправки на пустоту. От того одного все данные разных исследователей никоим образом не могут представлять точности в пятой десятичной, и так как они произведены в разнообразнейших условиях, то можно всегда ожидать разности даже в четвертой десятичной, уже от одного приведения к пустоте.

долях при изменении температуры на сотые доли градуса, а установка точности термометра и постоянства температур с великим трудом достигается в абсолютной мере до сотых долей градуса. Кроме того, есть и много других причин, не допускающих достижения указанной точности, например чувствительность весов, выверка гирь, гигроскопичность поверхности сосудов, неравенство состава воздуха (особенно влаги) в весах и в окружающем воздухе и т. п. Но в некоторых исключительных условиях определение относительной плотности может быть доводимо до миллионных долей. Таков, например, случай слабых растворов, как я предполагаю показать в исследовании этого предмета, если буду иметь возможность и, главное, время для его выполнения.

Если уд. вес раствора определяется гидростатическим взвешиванием, то, называя чрез p_0 вес поплавка в воздухе, чрез p_1 вес его в воде, чрез p_2 вес его в растворе, уд. вес, без поправки на пустоту, будет

$$d = \frac{p_0 - p_2}{p_0 - p_1}.$$

Истинный же уд. вес, отнесенный к пустоте, будет так же отличаться от этого d, как и в случае взвешивания сосуда с водою и с раствором.[1]

Когда при определении уд. веса употребляется способ флаконов и когда противовесом служит запаянный сосуд, равный по объему и весу флакону для вмещения раствора и воды, тогда

[1] Упоминаю об этом обстоятельстве потому, что иногда предмет этот, по существу чрезвычайно простой, неверно рассматривается. Так, Б. Франц в 1872 г. (J. pr. Ch., *5*, 274), определяя уд. веса растворов 21 соли, пользовался то способом взвешивания литровых колб (способ флаконов), то способом гидростатического взвешивания, и пишет, что в одном случае поправка на пустоту требует отнятия, а в другом — придачи веса вытесненного воздуха, что может повести к значительным неверностям, если так именно и делал Франц, а его выражение не состоит в случайной обмолвке; судить же с точностию о том, как он делал в действительности поправку на пустоту — нельзя, потому что в его статье нет подлинных чисел всвешивания, а даны прямо уже разочтенные уд. веса.

обыкновенно считают, что нет поправки на вес вытесненного жидкостью воздуха,[1] но это не верно в абсолютном смысле и условно. В первом отношении потому, что гири все-таки вытесняют воздух, а его вес переменен при разных атмосферных условиях. Пусть вес воды будет 10 г, при условии, когда вес воздуха $=0.00123$ (например, при давлении 765 мм и при температуре $+14^\circ$), а вес раствора 16 г. (например, серная кислота), при условии, когда вес воздуха около 0.0015 (при давлении около 735 мм, при температуре около 23°). Тогда можно считать уд. вес за 1.60000, а между тем он будет (если гири имеют уд. вес $=8$) $\frac{15.9908}{9.9892}=1.60081$. Упоминаю об этом именно потому, что при поправке на пустоту очень часто забывают про то, что гири так же вытесняют воздух, как и взвешиваемый предмет. Но, кроме этой абсолютной неверности, при способе тарирования запаянным сосудом часто делают другую условную ошибку, а именно, при установке самой тары. Способ верен только тогда (при постоянном весе воздуха), когда при тарировании сосуд (флакон), долженствующий вмещать жидкость, был абсолютно пуст, т. е. не содержал воздуха. Если же этого нет, как это обыкновенно и бывает, то уд. вес должно все-таки исправить на вес воздуха, измещаемого жидкостью, как в обычных условиях.

Числа, приводимые для уд. веса растворов, во всех отношениях становятся наименее надежными, когда получаются при помощи ареометров, или волчков, какой бы системы они ни были. Это не потому только, что на них отсчет производится по шкале, заготовленной фабрикантом и могущей содержать погрешности, а потому: 1) что система ареометров еще и поныне недостаточно выработана;[2] она столь условна, что при переходе

---

[1] Так поступал, например, г-н Оствальд, в своих обширных и во многих отношениях замечательных объемно-химических исследованиях (См. J. pr. Ch., *16*, 385, 1877).

[2] Так, например, уд. вес, означаемый на ареометрах, должен был бы включать уже поправку на взвешивание в воздухе, а этого не делается.

от одного фабриканта к другому уже часто встречаются значительные разницы в делениях ареометров,[1] особенно вследствие разнообразия исходных условных температур и всяких на них поправок; 2) самый отсчет на ареометрах производится или по верхнему краю мениска (например, в отличных ареометрах Бодена, в Париже), или по нижней плоскости мениска, причем легко вкладываются и практические погрешности (от установки глаза выше или ниже уровня жидкости), и 3) капиллярное притяжение (производящее мениск или изменение уровня жидкости около стержня ареометра) изменяет показание ареометров при переходе от одного раствора к другому, так что ареометр, верный для растворов сахара, будет не вполне верен для серной кислоты, глицерина или растворов солей. Сверх того, самая чувствительность ареометров, практически удобных (т. е. таких, у которых погружаемая часть не велика, а стержень с делениями не особенно тонок), не позволяет достигать с ними возможной точности определения уд. весов. Поправки на взвешивание в воздухе и температуру здесь очень условны, а потому для точных определений ареометрические показания не пригодны, и в дальнейшем изложении ими мы, говоря вообще, не пользуемся, да их и нет уже за последние годы исследований об отношениях состава к уд. весу.

Из вышесказанного не должно выводить, что в практике, особенно заводской и лабораторной, ареометр есть прибор непригодный. Нет, — он очень удобен и практически важен, только для каждого инструмента должно произвести особую выверку именно в том роде жидкостей, для каких ареометр будет употребляться. Так, во всех государствах особые проверочные комиссии выверяют спиртомеры, назначаемые для определения содержания спирта в его смесях с водою.

---

[1] Так, например, одни производят деления ареометра Боме, исходя из правила, данного Боме (10° означает там, докуда погружается ареометр в растворе, содержащем 10% соли); другие исходят из крепкой серной кислоты, считая ее в 66° Боме.

§ 12. *Поправка уд. веса на температуру воды.* В науке общепринято относить уд. веса всяких тел, при всяких температурах, к воде, имеющей наибольшую плотность, т. е. к воде при температуре 4° Ц. Тогда уд. вес показывает, что данный объем тела, например раствора, весит во столько-то раз более, чем такой же объем воды при 4°. Выгода такого условия не только состоит в том, что всякому становится понятным, без особого обозначения, какое именно вещество принято за единицу уд. весов, но особенно в том, что та же система признана за исходную для рационального отношения нормальных мер и весов в общераспространенной десятичной, метрической системе мер, потому что по ней 1 куб. м воды при 4° означает вес тонны (в пустоте), или 1000 кг, или миллиона грамм, а куб. дециметр (1 дм $= \frac{1}{10}$ м), или литр такой воды, весит в пустоте 1 кг, или 1000 г, куб. сантиметр — 1 г, куб. миллиметр — 1 мг. Эта система веса применяется потому, что она десятичная и при ней легко перейти от линейных размеров к весу.

Поэтому в дальнейшем исследовании все уд. веса перечисляются по отношению к воде при 4° и к взвешиванию в пустоте. Именно они означаются далее чрез s или S, в отличие от плотностей d, отнесенных к тем или другим температурам воды. А для того, чтобы в этом отношении не было сомнения, где нужно, при числе уд. веса ставится дробь, числитель которой означает температуру жидкости, а знаменатель — температуру воды, принятой за единицу в данном случае. Так, число 1.3836 $\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ}$ показывает, что уд. вес дан при 17.5°, по воде при 17.5°; по отношению к воде при 4° этот самый уд. вес будет 1.3818 $\frac{17.5^\circ}{4^\circ}$. По той именно причине, что многие исследователи не дают достаточных указаний в этом отношении, их числами нельзя пользоваться, их нельзя считать ни верными, ни ошибочными — они просто недостаточны. Так, например, Квинке в «Poggendorff's Annalen» (*160*, 337, 1877), описывая свои замечательные исследования о сцеплении соляных растворов,

приводит много данных об отношении состава растворов к их уд. весу, но не дает при этом ни температуры растворов, ни температуры воды, к которой отнесены его показания, а потому весь собранный им запас чисел не может служить для цели нашего исследования.

Хотя многие исследователи, например Мариньяк, Ф. Кольрауш и другие, относят уд. веса к воде в 4°, но все же большинство исследователей растворов относят уд. веса к воде при избранной ими температуре. Так, Герлах относит к воде при 15°, Кремерс к воде при 19.5°, Баллинг и Брикс дают уд. веса сахарных растворов по отношению к воде при 14° $P = 17.5°$, и эта температура в сахарометрии стала нормальною, как в алкоолометрии температура воды при 60°Ф = 15.55°, благодаря тому, что Гильпин свои определения смесей спирта с водою относит к этой температуре, и т. д. Это разнообразие норм не позволяет делать сличений и сопоставлений и не раз приводило к недоразумениям. В нашем исследовании все данные уд. весов приводятся к взвешиванию в пустоте и относятся к воде при 4°.

Для того, чтобы иметь возможность перейти к искомому S от плотности d, отнесенной к воде при $t°$, необходимо знать изменение уд. веса самой воды с переменою ее температуры. Руководясь лучшими из имеющихся наблюдений, приводим таблицу, в которой t означает температуру, s — уд. вес воды (вес куб. сантиметра), а $\frac{ds}{dt}$ выражает приращение уд. веса на 1°.[1]

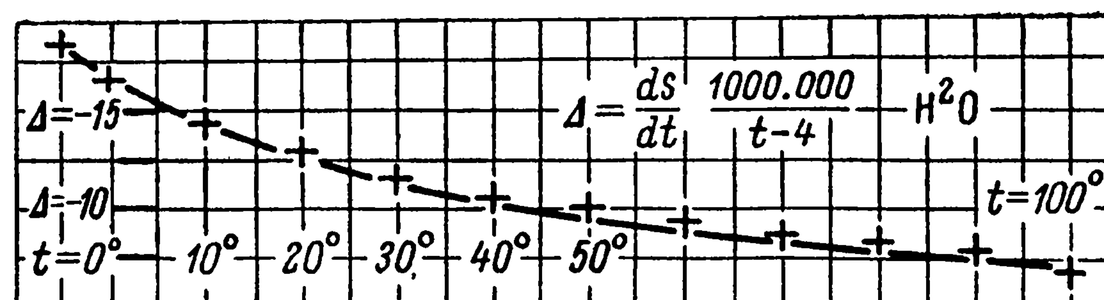
---

[1] Достойно внимания, что очень сложное явление расширения воды, служившее предметом громадной массы исследований, представляется в наиболее простом виде при рассмотрении именно производных от s по t. Это ясно из прилагаемого сопоставления, где в первой строке даны t, а во второй — частные от деления производной $\frac{ds}{dt}$ на $(t—4)$. Для удобства печати эти отрицательные частные даны без знака, умножены на миллион и означены чрез Δ.

t =	—5°	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Δ =	18	16.5	14.3	13.4	12.7	11.9	11.5	10.6	9.8	9.3	8.8	8.2	7.6	7.3

$t = -\ 5°$	$s = 0.99929$	$\frac{ds}{dt} = +0.000161$
0°	. 0.99987	+0.000065
+ 4°	1.00000	0
6°	0.99997	—0.000030
10°	0.99974	—0.000085
12°	0.99954	—0.000112
14°	0.99929	—0.000135
16°	0.99900	—0.000160
18°	0.99865	—0.000185
20°	0.99826	—0.000207
25°	0.99714	—0.00026
30°	0.99577	—0.00030

Правильность в ходе расширения воды и степень точности отдельных наблюдений при помощи подобного приема (и чертежа) становятся очевид-



Изменение с температурою воды (нанесенною на абсциссы) частного $\frac{ds}{dt}(t-4)$, выраженного ординатами.

ными. Найдя зависимость Δ от t, чрез интегрирование ее выражения, легко получить значения s при разных t. Но и по сих пор данные для воды, особенно для температур выше 30°, представляют разноречия и неточности даже в пятой десятичной, что зависит, по моему мнению (см. мое сочинение «Об упругости газов», 1875, т. I, стр. 60), преимущественно от того, что температуры определялись то воздушными, то ртутными термометрами; различие же первых от вторых (при совершенной калибрации) может достигать, как известно, до 0.2°, а это и должно влиять на точность пятой десятичной. Особенно сомнительны кажутся мне данные от 35 до 60°, но, конечно, лишь в пятой десятичной.

$t = 35°$	$s = 0.99418$	$\frac{ds}{dt} = -0.00032$
40°	0.99236	—0.00036
45°	0.99036	—0.00042
50°	0.98817	—0.00045
60°	0.98334	—0.00052
70°	0.97785	—0.00058
80°	0.97192	—0.00060
90°	0.96552	—0.00066
100°	0.95854	—0.00071
110°	0.9514	

Если дана плотность раствора d по отношению к воде, имеющей температуру t, и ее уд. вес s, то уд. вес S того же раствора, т. е. его плотность по отношению к воде при 4°, найдется, очевидно, из пропорции $d:1 = S:s$; отсюда $S = ds$. Для сокращения расчетов даны две таблицы. Одна (I) составлена для тех целых десятков градусов, для которых в дальнейшем исследовании ведется весь расчет уд. весов растворов; а другая (II) для температур, заключающихся между 10 и 20°, в среде которых многие исследователи принимали плотность воды $= 1$. Так как, судя по всей совокупности возможных ошибок опыта, обычная точность уд. весов растворов ограничивается четырьмя десятичными знаками и только с этим числом десятичных даются все дальнейшие выводы, то поправка дана лишь с пятью десятичными. Для удобства же типографского набора таблицы и ее употребления, все поправки даны после умножения на 10 000, т. е. единицы их отвечают четвертой десятичной в d, а пятая отделена запятою. Так, если дана поправка — 22.6 для $d = 1.3$, то это значит, что от наблюденного d надо отнять 0.00226, чтобы получить S, следовательно, он равен в нашем случае $1.3 - 0.00226 = 1.29774$. Очевидно, что для промежуточных значений t и d, в таблицах не показанных, поправка найдется по пропорциональности, подобно тому как это делается во всяких таблицах с двумя входами.

Итак, в табл. I и II дается поправка П наблюденной плотности d, отнесенной к воде, взятой при $t°$ (поэтому d надо

I	$t=0°$	$t=10°$	$t=20°$	$t=30°$
$d=$ 0.7	П = —0.9	— 1.8	—12.2	—29.6
0.8	—1.0	— 2.1	—13.9	—33.8
0.9	—1.2	— 2.3	—15.7	—38.1
1.0	—1.3	— 2.6	—17.4	—42.3
1.1	—1.4	— 2.9	—19.1	—46.5
1.2	—1.6	— 3.1	—20.9	—50.8
1.3	—1.7	— 3.4	—22.6	—55.0
1.4	—1.8	— 3.6	—24.4	—59.2
1.5	—2.0	— 3.9	—26.1	—63.5
1.6	—2.1	— 4.2	—27.8	—67.7
1.7	—2.2	— 4.4	—29.6	—71.9
1.8	—2.3	— 4.7	—31.3	—76.1
1.9	—2.5	— 4.9	—33.1	—80.4
2.0	—2.6	— 5.2	—34.8	—84.6

II	$t=12°$	$t=14°$	$t=15°$[1]	$t=15.55° = 60°$ Ф[2]
$d=$ 0.7	П = —3.2	— 5.0	— 6.0	— 6.6
0.8	—3.7	— 5.7	— 6.8	— 7.5
0.9	—4.1	— 6.4	— 7.7	— 8.5
1.0	—4.6	— 7.1	— 8.5	— 9.4
1.1	—5.1	— 7.8	— 9.4	—10.3
1.2	—5.5	— 8.5	—10.2	—11.3
1.3	—6.0	— 9.2	—11.1	—12.2
1.4	—6.4	— 9.9	—11.9	—13.2
1.5	—6.9	—10.7	—12.8	—14.1
1.6	—7.4	—11.4	—13.6	—15.0
1.7	—7.8	—12.1	—14.5	—16.0
1.8	—8.3	—12.8	—15.3	—16.9
1.9	—8.7	—13.5	—16.2	—17.9
2.0	—9.2	—14.2	—17.0	—18.8

[1] Мишель и Крафт, Герлах и многие другие исследователи во всех своих определениях приняли за единицу уд. весов именно воду при 15° Ц.

[2] Гильпин и многие англичане принимают воду при 60° Ф за единицу.

$t = 40°$	$t = 60°$	$t = 80°$	$t = 100°$
— 53.5	—116.6	—196.6	—290.2
— 61.1	—133.3	—224.6	—331.7
— 68.8	—149.9	—252.7	—373.1
— 76.4	—166.6	—280.8	—414.6
— 84.0	—183.3	—308.9	—456.1
— 91.7	—199.9	—337.0	—497.5
— 99.3	—216.6	—365.0	—539.0
—107.0	—233.2	—393.1	—580.4
—114.6	—249.9	—421.2	—621.9
—122.2	—266.6	—449.3	—663.4
—129.9	—283.2	—477.4	—704.8
—137.5	—299.9	—505.4	—746.3
—145.2	—316.5	—533.5	—787.7
—152.8	—333.2	—561.6	—829.2

$t = 16°$	$t = 17.5° = 14°$ Р[1]	$t = 18°$	$t = 19.5°$[2]
— 7.0	— 8.8	— 9.5	— 11.5
— 8.0	— 10.1	— 10.8	— 13.1
— 9.0	— 11.3	— 12.2	— 14.8
— 10.0	— 12.6	— 13.5	— 16.4
— 11.0	— 13.9	— 14.9	— 18.0
— 12.0	— 15.1	— 16.2	— 19.7
— 13.0	— 16.4	— 17.6	— 21.3
— 14.0	— 17.6	— 18.9	— 23.0
— 15.0	— 18.9	— 20.3	— 24.6
— 16.0	— 20.2	— 21.6	— 26.2
— 17.0	— 21.4	— 23.0	— 27.9
— 18.0	— 22.7	— 24.3	— 29.5
— 19.0	— 23.9	— 25.7	— 31.2
— 20.0	— 25.2	— 27.0	— 32.8

[1] В сахарометрии, вслед за Баллингом, считают воду при 14° Р за единицу.

[2] В ряду своих исследований Кремерс именно постоянно принимал воду при 19.5° Ц за единицу. Оттого для этой температуры и даны числа поправок.

означить $d\frac{T}{t}$, где T есть температура раствора), для получения уд. веса S (поэтому S надо означить $S\frac{T}{4^\circ}$, где T — опять температура раствора), отнесенного к воде при наибольшей плотности. $S = d +$ поправка, данная в таблице для четвертой десятичной. Если поправку назовем П, то

$$S = d + \frac{\text{П}}{10.000}.$$[1]

Стоящий при П знак — (минус) показывает, что поправка для приведения плотности по отношению к воде при 4° всегда отрицательна, т. е. ее численное значение отнимается от d для получения S.

Для уяснения таблиц привожу примеры:

1) Для 10%-го раствора поваренной соли при температуре 20° Шифф (Lieb. Ann., *110*, 76, 1859) дает $d = 1.0705$. Для такого же раствора Герлах (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 119), также для 20°, дает $d = 1.07175$. Чтобы сделать сличение возможным, должно знать, что Шифф не исправлял d на взвешивание в воздухе и отнес свои данные для поваренной соли к воде при 20°. Поправки: для пустоты $= -0.00008$, а для перехода к воде $4^\circ = -0.00186$. Следовательно, исправленное данное Шиффа есть 10% $S\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.06856$. Герлах на взвешивание в воздухе поправку сделал, но принимал воду при 15° за единицу, а потому его исправленное данное будет 10% NaCl $S\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.07084$. Следовательно, показания этих исследователей разнятся на 0.00228. Мы увидим далее, какую степень доверия должно дать каждому из этих показаний.

2) 1000 куб. см воды при 15° какой дадут объем раствора едкого натра, содержащего 10.879% окиси натрия, если Тюнерман для раствора едкого натра, содержащего 10.879% окиси

---

[1] Так как $S = d \cdot s$ и так как $S = d +$ поправка, то поправка $\text{П} = d \times 10000(s-1) = -d \cdot 10000(1-s)$, где s берется из предшествующей таблицы.

натрия, дает $d\frac{15^\circ}{15^\circ} = 1.1630$? Поправка на взвешивание в воздухе $= -0.00019$, а на отношение к воде $4^\circ = -0.00099$, а потому $S\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.16180$. Тысяча куб. сантиметров воды при 15° весит 999.15 г, а 1000 куб. см вышеуказанного раствора едкого натра весит 1161.8 г, заключая 100—10.879, или 89.121% воды, т. е. в 1000 куб. см раствора воды содержится по весу $1161.8 \times \times \frac{89.121}{100}$, что равно 1035.41 г. Следовательно, если 1035.41 г воды дают 1000 куб. см раствора, то 999.15 г или 1000 куб. см воды дадут по пропорции 964.98 куб. см. Следовательно, при растворении 10% окиси натрия в воде происходит такое сжатие, что раствор занимает меньший объем, чем вода, взятая для него, а именно из 1000 объемов воды получается только около 965 объемов раствора.

3) Герлах, принимая воду при 15° за единицу, дает (вышеуказанное сочинение, стр. 124) для 10%-го раствора соды уд. вес при $0^\circ = 1.11074$, при $60^\circ = 1.08407$, при $100^\circ = 1.05906$; каковы будут уд. веса при тех же температурах, считая при них воду за единицу? По табл. II находим сперва уд. веса в отношении к воде при 4°. Они будут: $\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.10979$; $\frac{60^\circ}{4^\circ} = 1.08314$ и $\frac{100^\circ}{4^\circ} = 1.05816$. Затем по табл. I, только с переменою знака из — в + (потому что вопрос состоит именно в отнесении плотности к воде при той же температуре 0°, 60° и 100°, исходя из уд. веса по воде при 4°), находим, что плотности 10%-го раствора соды будут при $\frac{0^\circ}{0^\circ} = 1.1099$, при $\frac{60^\circ}{60^\circ} = 1.1012$ и при $\frac{100^\circ}{100^\circ} = 1.1020$. Т. е. сперва относительная плотность раствора падает с повышением температуры, а потом растет, т. е. расширение при низких температурах у раствора более, чем у воды, а потом обратно, у раствора менее, чем у воды. Зависит это общее явление от того, как увидим далее, что растворы расширяются вообще равномернее, чем вода.

§ 13. *О температуре растворов.* Если желательно получить точное понятие о связи состава с уд. весом, необходимо принять строго во внимание температуру раствора, тем более, что растворы иначе расширяются, чем вода, и для разных растворенных тел, для разных крепостей и для разных температур определитель (как и коэффициент) расширения изменяется. Достаточно того примера, который приведен пред этим, чтобы убедиться в настоятельной необходимости точного температурного определения при обсуждении вопроса о связи уд. веса с составом. Чтобы показать ясно, как мало еще распространены необходимые в этом отношении соображения, приведу пример знаменитейшего из современных исследователей растворов — Томсена. В своем капитальнейшем труде «Thermochemische Untersuchungen» (Bd. I, 1882, стр. 46—58) Томсен приводит ряд наблюдений над уд. весами растворов и их, подобно Мариньяку, очень изящно сопоставляет с данными для теплоемкостей растворов, причем уд. веса даются с четырьмя десятичными и делаются выводы относительно малых изменений объемов, а между тем относительно влияния температуры у Томсёна дано всего только одно общее показание, что уд. веса даны при температуре около («von etwa») 18° (стр. 46). Между тем для серной кислоты, уд. веса около 1.4, с которой и начинается таблица Томсена, на каждый градус температуры плотность меняется около на 0.0008, так что надо соблюдать и иметь непременно точное указание десятых долей градуса, чтобы пользоваться четвертою десятичною цифрою в уд. весе. Изучив обширную литературу вопроса о плотностях растворов, я думаю, что после определения состава один из главнейших пунктов разноречий в существующих показаниях происходит именно от того, что мало обращается до сих пор внимания на температуру растворов, тем более, что довольно распространено мнение о близости между расширением воды и не очень крепких растворов. Это мнение опровергается исследованиями, и в предлагаемом труде содержится свод данных, сюда относящихся. Собрание их и служило ближайшим поводом ко всему моему исследованию, а они интересовали меня особенно потому,

что чрез обсуждение расширяемости растворов, я думаю, может уясниться давний и важный вопрос всего естествознания, касающийся расширения воды, столь исключительного во многих отношениях. Приемы, которые применены были мною к обсуждению расширения жидкостей (ЖРФХО, 1, 1884), приложены далее и к исследованию расширения растворов. Сущность дела сводится к тому, что в отличие от обычного приема, по которому рассматривается изменение объема с температурою $\frac{dv}{dt}$, я считаю наиболее удобным и полезным[1] рассматривать $\frac{dS}{dt}$, т. е. изменение уд. веса с температурою (которое означаю далее постоянно буквою K), потому именно, что для массы жидкостей приращению температур dt пропорциональна убыль dS уд. весов, т. е.

$$K = \frac{dS}{dt} = -S_0 k,$$

где k есть *определитель* (модуль) *расширения* [35], S_0 уд. вес раствора при 0°. Величины K и k для множества определенных жидкостей, как показывает наблюдение (см. вышеуказанную мою

[1] Что подобное рассмотрение расширения жидкостей отвечает их природе, тому доказательством служит не только масса лучших наблюдений над нормальным расширением (под влиянием одних внутренних сил, жидкостям свойственных) множества разнороднейших жидкостей, но особенно следующие обстоятельства: 1) Торпе и Рюккер (J. Ch. soc., 135, 1884) вслед за тем, как я опубликовал свою статью о расширении жидкостей, применили вышеуказанное выражение к определению температуры абсолютного кипения жидкостей, и нашли возможно полное согласие расчета с опытами, тем более поразительное и неожиданное, что их вывод представляет эксполирование за пределы тех температур, при которых определяется постоянство k, а сверх того еще и потому, что я в своей статье признаю выражение $S = S_0 + Kt$ лишь за первое приближение к общему закону расширения жидкостей; 2) Д. П. Коновалов (ЖРФХО, № 8, 398, 1886) показал, что из теории Ван-дер-Ваальса для жидкостей выводится именно то самое, что выражено в предшествующих формулах, тогда как для газов вытекает закон Гей-Люссака; 3) К. Д. Краевич в ноябрьском (1886 г.) заседании Физического Общества сообщил, что рассматриваемое выражение расширения жидкостей удовлетворяет требованиям теории теплоты.

статью 1884 г.), почти постоянны с переменою температур, но меняются от одной жидкости к другой. Для воды же и растворов K и k не только меняются с составом, но и с температурою. Если K и k постоянны и если объем при $0° = 1$, а при t означим через v [36], то очевидно, что

$$S = S_0(1 - kt) = S_0 + Kt;$$

$$v = \frac{1}{1 - kt} \text{ или } \frac{1}{v} = 1 - kt, \text{ или } v = (1 - kt)^{-1}.$$

Отнюдь не считая эти выражения за абсолютно точные, подобно тому, как законы Гей-Люссака и Мариотта для газов не абсолютно точны, я желаю подойти, при помощи растворов, к пониманию причины изменения величины k для воды с переменою t, а потому и весь запас данных для расширения растворов обработал в смысле вышеуказанных понятий. Практически это сводится к очень простым приемам. Если k для данной жидкости переменно, то его можно признать постоянным лишь в небольшом пределе изменения температур от t_1 до t_2. Следовательно, если даны удельные веса S_1 и S_2 при t_1 и t_2, то получим значение определителя k в этом пределе температуры из двух равенств:

$$S_1 = S_0(1 - kt_1) \text{ и } S_2 = S_0(1 - kt_2).$$

Чрез деление они дают

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{1 - kt_1}{1 - kt_2},$$

а отсюда находим k. Точно так же, если даны при t_1 и t_2 объемы v_1 и v_2, найдется k из двух равенств

$$\frac{1}{v_1} = 1 - kt_1 \text{ и } \frac{1}{v_2} = 1 - kt_2;$$

$$k = \frac{S_1 - S_2}{S_1 t_2 - S_2 t_1} = \frac{v_1 - v_2}{v_1 t_1 - v_2 t_2}. \qquad \text{(I)}$$

Очевидно, что для воды и водных растворов, для коих k оказывается переменным с температурою, этот переменный опреде-

литель расширения надо находить из разностей уд. веса при двух возможно близких температурах, а полученное k относить к средней между ними температуре. Для примера беру серную кислоту. Копп в 1855 г. (Lieb. Ann., *93*, 157) так определил расширение серной кислоты, содержащей некоторое количество воды:

$t =$ 0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°
$v =$ 1.0000	1.0123	1.0244	1.0364	1.0484	1.0605	1.0729	1.0857
$S =$ 1.7550	1.7337	1.7133	1.6934	1.6742	1.6550	1.6358	1.6165

Из этих данных по (I) определяются значения k:

$t =$ 10°	30°	50°	70°	90°	110°	130°
$10000\,k =$ 6.1	5.8	5.7	5.5	5.5	5.5	5.5

Очевидно, что величина определителя расширения сперва быстро уменьшается, а потом доходит до постоянства.

Дробь же S_0k или K дает не что иное, как изменение уд. веса на 1° при температуре средней между t_1 и t_2, т. е. показывает изменение уд. веса при повышении температуры на 1°. А эта величина практически нужна для того, чтобы перейти от уд. веса при данной температуре к уд. весу при другой температуре. Для сличения данных, разными наблюдателями полученных, их, очевидно, необходимо отнести к одной и той же температуре. Температурами для сличения мы избираем следующие восемь: 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 60°, 80°, 100° Цельзия, считая по ртутному термометру. Хотя, строго говоря, надобно было бы принять воздушный термометр за норму, но мы этого не делаем по той причине, что все почти наблюдатели растворов руководились до сих пор именно ртутными термометрами, а не воздушными; переход же от точных (исправленных) термометрических показаний ртутного термометра к показаниям воздушного нельзя считать для всех случаев одинаковым. Если бы оболочка термометра расширялась совершенно равномерно, то поправка показаний ртутного термометра при 50° достигла бы +0.3, но так как коэффициент расширения стекла меняется с температурою,

то поправка изменяется по роду стекла. Судя по наблюдениям Грунмаха (1881) для тюрингенского стекла, весьма часто применяемого для термометров, поправка при 50° очень мала и отрицательна, а именно $= -0.05°$; при 25° она $= -0.12$, т. е. величина поправки вообще мала. Поэтому-то и можно, пока нет точнейших наблюдений, руководиться указаниями ртутного термометра. Однако термометры должны быть тщательно калиброваны, их постоянные точки определены, после нагревания должны быть, для определения низких температур, оставлены некоторое время без употребления, показания должно исправлять на температуру шкалы и т. п., — чтобы показания шкалы имели истинное значение в десятых и сотых градуса; а, главное, ванна, температуру которой показывает термометр, должна достаточно долго сохранять постоянную температуру, чтобы сосуд с раствором принял температуру, указываемую термометром. Все это не всегда в надлежащей мере соблюдается исследователями растворов, а без особых, очень тщательно выполняемых условий, обычное наблюдение ведет в температуре к погрешности, достигающей до десятых долей градуса. А так как при обыкновенной температуре, чаще всего служащей для определения уд. весов, даже слабые растворы на каждый градус меняют свой уд. вес на 0.0003, даже сама вода при 20° на 0.0002, то уже по этой одной причине в обычных условиях уд. веса содержат погрешности в пятой десятичной, если есть погрешность в десятых долях градуса. При температурах же высших, когда ванну очень трудно держать при постоянной температуре, надо ждать погрешностей и в четвертой десятичной, уже от одной установки температуры. Только в этих пределах поныне и можно говорить о постоянстве или переменах расширения растворов. Это особенно относится к таким определениям, как Кремерса, Герлаха, Франца и многих других, которые, избрав одну определенную температуру за нормальную, все свои определения производили всегда при ней. Хотя в этом приеме есть свои выгоды, но всякому, кто имел случай работать с ваннами постоянной температуры, известно, что желаемую температуру удержать в ванне на долгое время чрезвычайно трудно

даже тогда, когда она близка к комнатной температуре, потому что уже самое приближение наблюдателя оказывает ясное в сотых долях градуса влияние даже при очень большой ванне.

Итак, для приведения в систему сведений об удельных весах растворов, необходимо прежде всего изучить их температурные изменения. Их мы станем находить, определяя для данной t изменение уд. веса $\frac{dS}{dt}$, если есть ряд определений, если же известны немногие наблюдения, то по формуле

$$\frac{S_1 - S_2}{t_1 - t_2} = K, \tag{II}$$

т. е. прямо в конечных разностях, станем определять величину изменения уд. веса $\frac{dS}{dt}$, относя получаемый коэффициент K к средней температуре $\frac{(t_1 + t_2)}{2}$. Последнее тем возможнее и законнее, чем ближе t_1 к t_2 и чем постояннее определитель расширения k в формуле $S = S_0(1 - kt)$. В этом отношении надо заметить, во-первых, что при нашем обозначении $\frac{dS}{dt}$ или K отвечают $-kS_0$, а во-вторых, что во всех известных мне случаях растворы, начиная от воды и доходя до насыщения, дают тем более постоянный коэффициент k или K, чем они более богаты растворенным веществом.

Для воды k по (I) и K по (II) меняются очень сильно с температурою,[1] а именно для воды:

$t =$	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$10000\,K =$	+0.7	−2.0	−3.8	−5.1	−6.1	−7.0

Для 10%-го раствора поваренной соли изменение уже гораздо меньше, а именно при тех же температурах оно около (по Герлаху):

$10000\,K =$	−2	−3.5	−4.5	−5.7	−6.0	−6.8

[1] Так как уд. вес воды близок к единице, то для нее k и K почти не отличаются величиною, хотя разнятся знаком.

Для 20%-го раствора изменения еще меньше, а именно около:

$$10000\,K = -3.5 \quad -4.5 \quad -5.2 \quad -5.7 \quad -5.8 \quad -6.0$$

Изучение зависимости K и k от состава растворов составляет одну из целей предпринятого мною исследования, тем более что расширением растворов до сих пор мало занимались ученые, а потому данные этого рода будут систематически разбираться при описании отдельных растворов. В гл. II, о растворах поваренной соли, я подробнее остановлюсь над способами определения из опытных данных численных величин: K (коэффициент изменения уд. веса) и k (определитель расширения). Очевидно из предшествующего, что если K — отрицательная величина (потому что уд. вес с *возрастанием* температуры *уменьшается*, как обыкновенно и бывает), то k есть величина положительная, ибо $K = -kS_0$.

§ 14. *Выражение состава растворов* бывает весовое или объемное. Последнее, применяемое почти исключительно только в алькоолометрии, настолько условно, так зависит от принятой за норму температуры, столь мало пригодно к делу даже в практике,[1] ради которой оно и придумано, что на нем мы не станем долее останавливаться и его не будем нигде применять. Однако следует указать, что в истории растворов объемные отношения имеют большое значение, потому что исследователи предмета часто обрабатывали его со стороны именно объемных отношений, хотя и не выражали состава растворов объемами. Изучали, например, сжатие, происходящее при растворении или при смешении растворов, отношение объема раствора к объему воды, в нем

---

[1] Это особенно ясно из примера хотя бы серной кислоты, состав смесей которой никто не думает даже выразить объемными процентами. Они имели еще некоторое значение тогда, когда переход от веса к объему требовал долгого и сбивчивого расчета, но ныне, при помощи метрической десятичной системы, все расчеты этого рода производятся столь удобно, что объемные проценты держатся только благодаря обычаю и, вероятно, в будущем совершенно выведутся.

содержащейся, и т. п. Должно заметить, что всякие объемные величины легко получаются при знании уд. веса, потому что он есть не что иное, как вес одной куб. меры раствора, а именно S есть вес куб. сантиметра в граммах, или вес литра в килограммах, или куб. метра в тоннах. А потому вес, деленный на уд. вес, прямо дает объем, так что для объемных соображений или выводов нет нужды в объемном выражении состава. Но так как в некоторых исследованиях, например при изучении электропроводности растворов, где по сущности дела надо знать количество растворенного вещества, содержащегося в данном объеме, и так как в некоторых родах техники, например в сахарном производстве, имеют дело с постоянными объемами растворов и желательно знать весовое в них содержание растворенного тела, то очень часто состав растворов выражают весом тела, содержащимся в данном объеме раствора. Это есть смешанная — *объемно-весовая система* (см. § 4). Так, например, 10%-м раствором сахара называют такой, в 100 куб. см которого содержится при 17.5° 10 г сахара. Это есть полное выражение состава; в нем есть свои достоинства и много удобства, но у него есть очевидное неудобство, потому что при другой, кроме нормальной, температуре состав одного и того же раствора будет разный, так как вес растворенного тела будет тот же, а объем раствора с нагреванием изменится. Этого недостатка не имеют чисто весовые способы выражения состава растворов. Притом, зная процентное p по весу содержания вещества в растворе и уд. вес S раствора, весьма легко узнать q, или сколько в 100 объемах содержится весовых частей растворенного вещества, потому что $p:100 = q:S\cdot 100$, а потому $q = p\cdot S$. Следовательно, и наоборот: если дан *объемно-весовой процент* q, легко получить весовой p, деля на уд. вес, так как $p=\frac{q}{S}$. Так, например, если в 100 куб. см при 17.5° содержится $q = 22.0433$ г гидрата глюкозы (как, например, в исследовании Толленса 1876 г.) и он при 17.5° имеет $S = 1.07482$, то, следовательно, в этом растворе по весу содержится $p = 20.509\%$ гидрата глюкозы.

Чаще всего употребляется выражение состава *процентами* по весу. Его мы станем означать через p или $^0/_0$. Очевидно, что если в растворе p весовых частей вещества, то воды по весу $100-p$. Должно заметить, что нередко процент относится к водному веществу. Тогда мы его означаем p'. Чтобы перейти от p' к p, надо знать содержание воды в водном веществе. Пусть в нем по анализу или по формуле содержится П процентов безводного вещества. Следовательно, в нем $100-\Pi$ воды. Следовательно, в p' частях будет безводного вещества $\frac{p'\Pi}{100}$ и $\frac{p'(100-\Pi)}{100}$ воды. В растворе $100-p'$ воды, следовательно все ее количество будет $\frac{p'(100-\Pi)}{100}+100-p'$ воды на $\frac{p'\Pi}{100}$ безводного вещества.

Процентное выражение состава мы будем далее применять очень часто, хотя за ним скрывается всякое рациональное отношение состава растворов, подобно тому, как при выражении процентами состава определенных химических соединений нельзя видеть законов, управляющих их образованием. В этом отношении лучше две следующие системы, а всего лучше те, которые мы называет далее химическими.

Состав растворов часто выражают, означая количество растворенного вещества на 100 частей (лучше же на 1 часть, но это не применяется) воды. Этот способ выражения мы станем называть *крепостью* или *концентрацией* растворов и означим через c. Очевидно, что $c:100=p:100-p$, т. е. $c=\frac{100p}{100-p}$ и обратно $p=\frac{100c}{100+c}$.

Выгоды этого рода обозначения для сличения растворов очевидны, но и у него есть свои важные недостатки. Во-первых, c делается очень большим при очень крепких растворах. Так, $60^0/_0$-й раствор сахара представляет крепость $c=150$, а для $80^0/_0$-й $c=400$. При таких больших цифрах теряется удобство сразу охватить относительный состав раствора. Притом, когда растворимость беспредельна, при $p=100$, $c=\infty$, или крепость теряет соизмеримость, растворенное вещество из ряда растворов

выделяется. Во-вторых, при рассматриваемом способе выражения состава вода или другой растворитель смешиваются между собою и, так сказать, исчезают из ряда; для них $c=0$, а между тем очевидно, что смысл растворов и можно видеть только, охватив в рассмотрении как растворитель, так и растворенное вещество. Они же здесь приобретают смысл пределов, реальность которых иногда исчезает от первого взгляда. Пусть, например, выражены свойства серной кислоты ее крепостью при содержании 100 частей воды. Очевидно, что свойства воды будут выражены не тем, что для нее $c=0$, а тем, что она взята в количестве 100 частей по весу. Сущность дела здесь в том, что, означив крепость c раствора, мы должны еще помнить и иметь в виду количество воды, к которому c относится.

По этой причине мы избегаем выражения состава растворов их концентрацией. Эти же замечания относятся и к выражению *жидкости* или *разведенности* aq растворов, т. е. к тому, сравнительно редко применяемому, способу выражения их состава, когда означают количество воды aq, содержащееся в растворе на одну весовую часть соли или другого растворенного вещества. Очевидно, что $aq:1=100-p:p=100:c$. Откуда $aq=\frac{100-p}{p}=\frac{100}{c}$. Выражение это применяется преимущественно только при насыщенных растворах. Говорят, например, что при 20° насыщенный раствор сернонатровой соли содержит 9.17 [части] воды, это значит, что на 1 часть соли при этой температуре нельзя взять менее 9.17 части воды. Этот способ выражения мы вовсе не применяем далее.

Так как растворы суть химические соединения, определяемые силами, действующими между растворителем и растворенным телом, и так как, при действии химических сил, частичные веса действующих веществ играют явную роль, то за самое рациональное выражение состава растворов должно считать представление их состава химическими формулами или частичными количествами действующих веществ. Главная выгода такого обозначения состоит

в том, что оно ясно указывает на природу сил, при растворении действующих. Поэтому обсуждение сущности всяких вопросов, касающихся до растворов, должно быть ведено при выражении их состава химическими формулами. Для тех, кто привык с ними обращаться, выражения этого рода будут нагляднее и понятнее всяких других. Их преимущество затем будет состоять в том, что при них растворитель и растворенное тело, так сказать, уравновешены в своих правах, в своем участии в растворе, что не соответственно другим способам выражения состава, например концентрация выражает лишь количество растворенного тела, вода же только подразумевается в постоянном количестве. Поэтому при обсуждении явлений, замечаемых в растворах, мы будем выражать их состав химическими формулами, но затем от них будем переходить к процентам, потому что в практике, на пользу которой также назначено служить наше исследование, процентное выражение состава наиболее употребимо как ясное и согласное с теми процентными привычками, которые в ней господствуют как исторические следствия хода всей образованности.

Прежде чем говорить о переходе от одной системы выражения к другой, считаю необходимым подкрепить вышеуказанную уверенность в необходимости выражения состава растворов химическими формулами. Здесь сперва необходимо указать на то, что такой способ выражения состава растворов не есть новаторство: лучшие новейшие исследователи растворов держатся этого обычая уже довольно давно. Так, Мариньяк, Бертело и Томсен, исследуя теплоемкость, плотность, количество тепла, при образовании растворов отделяющегося или поглощающегося, и другие свойства растворов, постоянно состав их выражают формулами, например, для серной кислоты все растворы выражают, при переменном m, так: $H^2SO^4 + mH^2O$, или для соли $NaCl + mH^2O$ и т. д. Этим способом они достигли до некоторых очевидных выгод и новых выводов, которые едва ли бы могли заметить, если бы выражали состав процентами, крепостию и т. п. Еще раньше того Юр, Рудберг, Копп, Грем и другие показали,

что некоторые характеристические явления в растворах отвечают определенному, химически простому или частичному составу. Таково, например, наибольшее сжатие, при образовании растворов происходящее. Так, для спирта с водою оно отвечает составу $C^2H^6O + 3H^2O$. Мои исследования над этим предметом сделали этот вывод, сперва бывший еще очень сомнительным, весьма вероятным, если не окончательно установленным, так как они показали, что наибольшее сжатие при температурах от 0 до 30° действительно отвечает, в пределе возможных погрешностей опыта, именно составу 1 частицы спирта + 3 частицы воды.[1]

Кремерс, исследования которого над плотностями растворов мы уже упоминали и станем очень часто встречать, тогда заметил связь между объемами растворов и содержанием разных в них солей, когда выразил это содержание эквивалентными количе-

[1] Менделеев. О соединении спирта с водою. 1865, стр. 93—95. [стр. 173—177 наст. изд.] Считаю не излишним обратить здесь внимание на то, что наибольшее сжатие серной кислоты приписывается также составу $SO^3 + 3H^2O$, содержащему три воды, и действительно лежит около него. Наибольшее сжатие в растворах уксусной кислоты отвечает составу $C^2H^4O^2 + H^2O$, также отвечающему эмпирически содержанию $3H^2O$. В этих наиболее известных случаях, быть может, есть свой особый смысл, потому что, с другой стороны, многое заставляет думать, что частица воды при низких температурах сложна, содержит, например, $3H^2O = H^6O^3$. Но эти вопросы ныне, за недостатком как полных фактов, так и надлежащих теоретических обобщений, еще относятся к числу текущих вопросов, в решении которых растворы должны играть видную роль. Даже вопрос о полном совпадении наибольшего сжатия с определенностью состава в смысле химических формул я считаю еще не окончательно выясненным. Быть может, что наибольшее сжатие лежит только близ такого состава и немного меняет свое место при изменении температуры, подобно тому, как состав постоянно кипящих растворов HCl, HJ, HNO^3 и т. п. только лежит близ определенного, подчиняясь изменениям, подобным диссоционным, каких легко и ждать для столь непрочных соединений, какие надо признать в растворах. Основное теоретическое затруднение при рассмотрении растворов состоит, по моему мнению, в том именно, что понятие о весе частицы твердых и жидких тел в настоящее время не выработано, основано преимущественно лишь на знании парообразной частицы, а растворы именно не парообразные тела, а жидкости.

ствами, которые составляют первый шаг для перехода к частичным количествам. Ф. Кольрауш и Р. Э. Ленц, исследуя электропроводность растворов, нашли примечательные отношения именно только тогда, когда стали сличать эквивалентные растворы разных солей, т. е. такие, для которых в данных объемах раствора находятся эквиваленты солей, химическими формулами выражаемых. То же должно сказать об исследованиях Рюдорфа, де Коппе и Рауля над температурами кристаллизации льда из водяных растворов и над массою других наблюдений, касающихся растворов. Простота и уяснение выводов наступают тогда, когда к растворам применяются химические веса воды или другого растворителя и того вещества, которое в них растворяется. Если возьмем растворы газов в воде, то видим то же самое. Сперва преобладает чисто механический взгляд на эти растворы, затем, сначала робко, а потом все чаще и чаще выступает на них химическое воззрение. Так, те растворы хлористо-, бромисто- и иодисто-водородного газов в воде, которые перегоняются выше 100°, именно около 108—110°, разбираются как обычные растворы, потом как определенные химические соединения, и, наконец, как таковые в состоянии диссоциации, несмотря на то, что многие исследователи и до сих пор отвергают такую природу этих растворов. Но достаточно было примера нормальной серной кислоты H^2SO^4, которую никто же не станет выделять из ряда истинных химических соединений, чтобы убедиться в том, что неполное постоянство состава дистиллатов соляной или азотной кислоты не может служить опровержением существования в растворе определенных соединений с водою, потому что и нормальная серная кислота не дает ни в дистиллате, ни в остатке определенного соединения, так как при том разлагается, как показал Мариньяк. Д. П. Коновалов, продолжая и развивая наблюдения Реньо над упругостью паров растворов, объясняет фактически причину разнообразия явлений, при перегонке растворов происходящих, тем изменением в упругости паров, которое наступает при растворении. Если аммиачные растворы нагреванием и перегонкой всегда разлагаются, то это еще вовсе не значит, что в них не происходит вовсе

химического процесса соединения воды с аммиаком. То, что по смыслу всего учения об аммиачных солях, как о солях металла аммония, должно ждать соединения $(NH^4)OH$, аналогического KOH, — явно говорит уже противное. Доказательством того, что аммиачные растворы имеют пределом настоящее химическое соединение $NH^3H^2O = NH^4OH$, служит то обстоятельство, на которое я давно указываю, что при низких температурах аммиак растворяется в пропорции, требуемой формулой, т. е. примерно на 18 частей воды 17 частей аммиака. Соединение это во много раз менее прочно, чем NH^4Cl или H^2SO^4, но химическая природа соединения в этих случаях та же. Несколько лет назад сему исследования Вроблевского ясно показали, над примером раствора углекислого газа в воде, что для получения в подобных случаях соединения в отдельном виде нужна именно низкая температура, а достигая ее, можно получить определенный кристаллический гидрат углекислоты CO^28H^2O, хотя жидкая CO^2 даже не растворяет воды. Все это я могу здесь указать только вскользь, но считаю необходимым сделать это ради убеждения в законности применения химических формул к рассмотрению растворов. Ближе же всего тесная связь их с определенными химическими соединениями, например с соединениями солей с кристаллизационною водою, — а их-то должно выражать химическими формулами — видна из того, что такие определенные химические соединения с водою общеизвестны в твердом виде, а если мы их представим в жидком состоянии — это и будут растворы. Когда квасцы при нагревании, как говорят, плавятся в своей кристаллизационной воде, они дают раствор. Когда глауберова соль $Na^2SO^410H^2O$, или кристаллизованная сода $Na^2CO^310H^2O$ плавятся при температуре около 35°, получается раствор, который, однако, разлагается тотчас же, образуя раствор (пересыщенный) и твердую соль, но ведь немало есть и обычных других бесспорно химических соединений, которые при тех или других температурах разлагаются так или иначе. Когда крепкий раствор поваренной соли охладить до —23°, то он застывает весь, образуя, как показали мои исследования в 1868 г. (ЖРФХО,

1868), подтвердившиеся Гутри (1874), вещество состава $NaCl10H^2O$, способное являться и в твердом, и в жидком виде. Неужели для твердого состояния его можно искать формулу и определенность химического состава, а для жидкого не следует? А в жидком виде — это не что иное, как раствор соли в воде. Я не хочу этим сказать, что при обыкновенной температуре и в разбавленном виде раствор этот тоже содержит $NaCl10H^2O$, а только выставляю на вид факты, тесно связующие настоящие растворы с настоящими определенными химическими соединениями. Сумма этих фактов такова, что можно ясно видеть эту связь и в формулах, применяемых к растворам, ее ясно выставлять. При этом, однако, не должно забывать, что растворы суть неопределенные химические соединения, а потому закон кратности здесь не применим, и частичные количества веществ здесь будут поэтому входить не только целыми, но и дробными величинами.

Возьмем же наиболее общий случай: P весовых частей твердого или жидкого вещества (например, соли), которого частичный вес есть M, образуют раствор с Q весовыми частями жидкости, которой частичный вес назовем M_1. Как же выразить состав такого раствора? Очевидно, что надобно для выражения состава формулою что-либо еще обусловить[1] или узнать, например, сколько n частиц растворенного тела приходится на 1 или на 100, или на какое-либо другое количество растворяющей жидкости, например воды, или узнать, сколько m частиц этой последней приходится на 1 частицу растворенного вещества, или же узнать, какое процентное число r частиц первого тела будет на $100 - r$ частиц второго вещества. Такие условия необходимы ради того, чтобы всякие сличения свойств растворов были удобны и не требовали новых расчетов.

Чтобы узнать число n частиц растворенного тела на 100 частиц растворителя, должно составить пропорцию, смысл которой ясен:

$$nM : 100M_1 = P : Q,$$

[1] В настоящих, определенных химических соединениях этим добавочным условием служит или целость числа паев (здесь же входят и дроби), или плотность пара, или тому подобные ограничения.

откуда

$$n=\frac{100M_1P}{M\cdot Q}.$$

Тогда формула раствора в воде ($M_1=H^2O=18$) будет $100H^2O+nM$, где под M подразумевается частичная формула растворенного вещества. Так как

$$p:100-p=P:Q,$$

то

$$n=\frac{100M_1}{M}\cdot\frac{p}{100-p}$$

и, наоборот, по формуле легко расчесть процент

$$p=\frac{100nM}{100M_1+nM}.$$

Если же требуется узнать m, или число частиц растворителя (воды) на 1 частицу соли, то по пропорции

$$M:mM_1=P:Q$$

находим:

$$m=\frac{MQ}{M_1P},$$

а также

$$m=\frac{M}{M_1}\,\frac{100-p}{p},$$

а обратно:

$$p=\frac{100M}{M+mM_1}.$$

Этот последний способ выражения состава растворов употребляют Мариньяк, Томсен и другие. Он был бы самым рациональным, если бы не представлял того неудобства, что все крепкие растворы выражаются дробным m. Так, например, состав $H^2SO^4+mH^2O$ при m от 0 до 1 включает все растворы серной кислоты от 100 до $84.48^0/_0$, а в их исследовании заключается не только технический, но и большой теоретический интерес, как увидим далее. Поэтому, в некоторых случаях может быть удоб-

нее выражать состав через r, или процентным количеством частиц. Тогда состав раствора, при переменном r, выразится так:

$$rM + (100 - r)M_1.$$

Очевидно, что тогда

$$rM : (100 - r)M_1 = P : Q,$$

а потому

$$r = \frac{100M_1P}{M_1P + MQ}.$$

Кроме этих, употребляются еще два способа выражения состава растворов при помощи частичного веса, но не растворителя, а только растворенного тела. Первый из них, применявшийся Кремерсом и Герлахом, сводится к тому, что определяется n' число частиц или эквивалентов растворенного тела (которого вес частицы или эквивалента $= M'$), приходящееся на 10 000 весовых частей воды. Очевидно, что этот способ выражения тождествен по существу с тем, при котором определяется n число частиц на 100 частиц воды, только вместо $100M_1$ берется постоянное 10 000, следовательно, так как для воды вес частицы $M_1 = 18$,

$$n' = n\,\frac{10000}{1800} = \frac{n}{0.18} \text{ или } 100n = 18n'.$$

Фавр и Вальсон употребляют такой же способ выражения, но не на 10 000 частей воды, а на 1000 частей; у них $n = 1.8n'$.

Все это разнообразие приемов выражения необходимо узнать, чтобы разобраться в запасе исследований, собранных разными наблюдателями, и я думаю, что это разнообразие и скрытая за ним трата времени к изучению его служат одной из причин того, что до сих пор еще малое число ученых знакомо с вопросами, касающимися химизма растворов.

Мне остается упомянуть еще об одном способе выражения состава растворов. Его применил Ф. Кольрауш, а за ним Бендер и многие другие, и я думаю, что этот способ имеет некоторые шансы на то, чтобы распространяться в общем употреблении при рассмотрении химизма растворов.

Этот способ отвечает объемно-весовому проценту и может быть назван *объемно-частичным* способом выражения состава. Определяется при нем число частиц q' в некотором определенном объеме v раствора, конечно при некоторой определенной температуре t, а потому при q' должна стоять t, ему отвечающая. Так как 1 объем, например 1 куб. см раствора, весит S (уд. вес), то v объемов весят vSг, и в этом весовом количестве раствора содержится q' частиц растворенного тела, т. е. по весу $q'M$ г, а потому состав раствора будет $q'M$ вещества в $vS—Mq'$ г воды. Очевидно, что $q'M : vS — Mq' = P : Q = p : 100 — p$, а потому если v, как общепринято, принимаем за 1000 куб. см, то

$$q' = \frac{1000SP}{QM + MP} = \frac{10Sp}{M}.$$

Практически берут навеску вещества в числе граммов, равном одному или q' раз взятому частичному весу, растворяют в малом количестве воды и прибавляют затем ее столько, чтобы вышел при нормальной температуре литр. Зависимость от температуры делает этот способ неопределенным, но он имеет очевидные достоинства. Так, при его применении, мне кажется, легче всего видеть и, быть может, ответить на тот коренной вопрос растворов, который до настоящего времени еще не затронут, а именно: как относятся между собою приращение уд. веса и приращение числа частиц, т. е. $\frac{dS}{dn}$ при различных веществах, взятых как растворимое и растворитель, и при разных концентрациях. Я оттого так долго и остановился на способах выражения состава растворов, оттого существует столь много этих способов, что в сложном деле химического изучения растворов самый способ выражения состава имеет громадное значение в ходе рассуждений, до растворов относящихся, и пока дело не уяснилось в своем основном начале, нельзя предпочесть один из способов другому. Отдавая предпочтение, придется уже считать нечто решенным, а, строго говоря, по отношению к растворам можно считать решенным только одно положение: растворы суть химические соедине-

ния, хотя есть еще немало ученых и в этом сомневающихся. Делая же свод добытых сведений, не один простой сбор их в общую массу, а их разбор по общему плану, с желанием чрез то содействовать дальнейшему движению сведений, приходится волей или неволей на чем-либо остановиться. По этой причине я останавливаюсь между химическими способами выражения состава растворов на таком приеме, при котором состав выражается весь и вполне формулою. Когда я пишу для раствора формулу $100H^2O + 3NaCl$ или $NaCl + 25H^2O$, или другую какую, где вес воды и соли ясен, я достигаю очевидности, и в то же время формула постоянно напоминает о химизме раствора. Употребляя, например, объемно-молекулярный способ выражения, должно подчинить его усложняющим условиям температуры и постоянного объема, к которому он отнесен, чего нет при выражении состава формулами.

§ **15.** *Об определении состава.* Для знания зависимости уд. веса растворов от состава необходимы первоначальные определения, в которых состав раствора был бы известен так же хорошо, как и уд. вес. Если последний сравнительно легко определять с точностию до четвертой десятичной, т. е. с погрешностию в десятитысячных долях, то очевидно, что должно определить состав с точностию того же порядка, иначе вся точность в определении уд. веса будет бесполезна. Говоря определеннее, ошибка в проценте должна быть не более частного от возможной ошибки в уд. весе на величину приращения уд. веса, отвечающую 1%. Например, для серной кислоты от 60 до 75% содержания H^2SO^4 каждому проценту отвечает изменение уд. веса около 0.0119, и при 90% около 0.0040, а потому, если уд. веса определяются с точностию до 0.0003, в проценте серной кислоты не должно содержаться большей ошибки, чем $\frac{0.0003}{0.0119} = 0.025\%$ при содержании 60—75% H^2SO^4, а при 90% не более 0.075%.

Если принять, что в уд. весе погрешность может достигать при обычных приемах до ± 0.0002, то процентное содержание следует определять с точностию в сотых долях процента, потому

что $\frac{dS}{dp}$ (изменение уд. веса при перемене содержания на $1^0/_0$) для большинства солей и кислот менее 0.01, даже для такой тяжелой соли, как азотносвинцовая, не более 0.015 в самых крепких растворах, а обыкновенно более 0.002, чему соответствуют допустимые погрешности состава от 0.02 до $0.10^0/_0$. Не только прямая навеска соли и воды, но и химический анализ в большинстве случаев для солей, кислот и щелочей, но не для органических безразличных веществ, могут дать эту степень точности, хотя только при хорошо обдуманных и проверенных приемах анализа. Очевидно, что только тогда будет уместно и целесообразно увеличение степени точности в определении уд. весов, когда и степень точности анализа может быть во столько же раз увеличена. При современном состоянии дела можно считать за крайний возможный предел точности в лабораторном определении уд. весов 0.00002, а потому степень точности анализа тогда следует доводить до $0.002—0.01^0/_0$. При такой степени точности сотые доли градуса в температуре раствора и воды должны быть определяемы с уверенностию. Таких нормальных определений для самых обычных растворов поныне еще нет: либо в уд. весе, либо в составе встречаются обыкновенно несравненно бóльшие погрешности не только у прежних, но и у современных исследователей.

Определение состава растворов производится исследователями[1] по двум способам или их соединением. Это способы синтеза и анализа. Первый состоит в том, что берется тело известного состава и определенный вес его смешивается с взвешенным количеством растворителя.[2] После перемешивания получается раствор, состав которого будет известен. Способ синтеза может доставить точнейшие данные относительно состава, если есть полное убе-

[1] Я не рассматриваю вовсе объемного синтетического способа определения состава растворов, потому что он очень мало надежен и ныне поэтому не применяется. Только Дикло (Ann. ch. phys., *13*, 76, 1878) еще недавно пользовался им.

[2] Замечу однако, что лучше взвешивать одно тело, а затем полученный из него раствор. Тогда вес другого тела (например, воды) найдется по разности.

ждение в составе первоначального вещества, как это и бывает во многих случаях при солях. Синтез становится неизбежным при изучении растворов глицерина, сахара, спиртов и тому подобных веществ, которых прямое аналитическое определение сопряжено с большими неточностями, а исходный продукт можно все-таки получить в чистом виде. Синтетический способ можно рекомендовать как общий прием для получения слабых растворов из крепкого раствора известного состава, но необходимо принять особые предосторожности для полного смешения и позаботиться о том, чтобы при этом не утратилась[1] или не избегла бы от смешения[2] часть воды или часть вещества. Лучше для этого брать, если можно, много вещества. При синтетическом способе в большинстве случаев поправок на взвешивание в воздухе не делается, и они почти излишни при обычных степенях точности, но неизбежны при точных определениях. Возьмем P г соли, имеющей уд. вес S_1 и Q г воды. Без поправки

$$p=\frac{100P}{P+Q}.$$

С поправкою на взвешивание в воздухе (§ 11), после надлежащих сокращений получим, считая вес воздуха $=0.0012$:

$$p_1=p-0.0012p\,\frac{S_1-1}{S_1}\cdot\frac{100-p}{100}.$$

Положим, что взвешивается такая тяжелая соль, что ее $S_1=5$, тогда поправка все-таки (в обычном случае, более легкой соли, поправка, очевидно, будет меньше) будет при $p=50\%$ (при всяком другом p поправка будет меньше) не более -0.048, следовательно, она мала для обычной точности, но ощутима для точнейших определений. Вообще синтетический способ должно считать надежнейшим и при правильном пользовании весами — точнейшим, когда исходные вещества чисты. Сравнительно грубые

---

[1] Например, чрез испарение.

[2] Например, оттого, что при взбалтывании часть жидкости попадает между пробкою и стенками горлышка того сосуда, в котором производится смешение.

весы, во всякой исправной лаборатории находящиеся, дают, при 100 г нагрузки, погрешность не более миллиграмма, да в исправных гирях наберется погрешности не более того же, а потому при взвешивании трудно сделать ошибку более как в одну пятидесятитысячную, а потому, допустив в P ошибку с + [плюсом], а в $P+Q$ с — (минусом) (это наибольшая возможная), все же синтетический способ дает ошибку в проценте не более $\frac{1}{25000}$, т. е. вообще не более 0.004%.

Аналитические способы всякого рода, начиная с простого выпаривания раствора (в сущности того же синтеза), до анализа осаждением или титрованием, дадут гораздо бо́льшую погрешность. Выпаривание, осаждение, промывание, сушение, установка титра, отсчет объемов, самый расчет анализов по пайным отношениям влекут за собою несравненно бо́льшие ошибки. А потому из аналитических способов должно избирать такие, которые сопряжены с наименьшею ошибкою. За такие должно считать прежде всего те, при которых избегается всякий расчет по паям. Если же приходится вести определение титрованием, то расход титрованной жидкости и ее титр следует определять весом, а не объемом, потому что это гораздо точнее. Израсходовав такое-то число граммов титрованной жидкости, килограмм которой содержит столько-то деятельного начала или дает окончательную реакцию (индикацию) при таком-то количестве вещества, можно вести титрованный анализ с точностию гораздо большею, чем при употреблении бюреток, пипеток и т. п., потому что показания этих приборов и менее чувствительны, чем весовые, и зависят от температуры.[1]

Хотя аналитический прием определения состава вообще менее надежен и точен, чем синтез, тем не менее без него во множестве случаев нельзя обойтись, потому что исходное вещество иногда нельзя получить в чистом виде, пригодном к взвешива-

---

[1] Во множестве случаев (например, при взвешивании $BaSO^4$, AgCl, железа) при анализе необходимо не забывать делать поправку на взвешивание в воздухе.

нию. Таковы, например, случаи определения состава водяных растворов азотной и соляной кислот, аммиака, многих солей, при полном высушивании изменяющихся, легко окисляющихся тел и т. п. Но, приготовив крепкий раствор вещества, прокипятив его (если возможно, для удаления воздуха) и анализировав остальные, более слабые растворы, необходимые для исследования, следует приготовлять, исходя из крепкого и анализированного, синтетически, чтобы затем не сделать новых ошибок анализа.

Глава II

РАСТВОРЫ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

§ 16. Так как в природе и множестве практических деятельностей растворы обыкновенной соли не только часто встречаются, но и различаются по содержанию, которое часто необходимо знать, то немудрено, что они были почти первыми, над которыми определялась зависимость плотности от состава. Ни для этих, ни для других растворов нет пользы приводить первые сведения, потому что они обыкновенно обставлены не ясно и во многих отношениях сомнительны. Достойны внимания и обработки только те данные, где все влияния описаны или несомненно приняты во внимание. Чтобы их сличить между собою, рассмотрим сведения, имеющиеся о расширении растворов поваренной соли по системе, данной в § 13.

Первые обстоятельные сведения о расширении растворов поваренной соли собраны Кремерсом в «Poggendorff's Annalen» (*100*, 401, 403, 409, 1857). Даны c, т. е. концентрации (вес соли на 100 веса воды) растворов, и объемы при 0°, 40°, 60°, 80° и 100°, *считая объем при 19.5° за единицу*, уд. же вес прямо не наблюдался. Кроме того, есть одно позднейшее наблюдение (Pogg. Ann., *114*, 41, 1861) объема при 0° для раствора, у которого плотность $\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} = 1.1759$ и $c = 30.4$.

Приводим сперва подлинные числа наблюдений[1] Кремерса:

	$t=0°$	$t=40°$	$t=60°$	$t=80°$	$t=100°$
$c=$ 4.7	$V=$ 0.99639	1.00710	1.01646	1.02809	1.04179
10.0	0.99475	1.00790	1.01748	1.02889	1.04209
15.4	0.99371	1.00840	1.01817	1.02945	1.04217
20.5	—	1.00878	1.01860	1.02971	1.04214
26.3	—	1.00910	1.01898	1.02993	1.04201
30.4	0.99211	—	—	—	—
31.4	—	1.00928	1.01919	1.03006	1.04190

Так как здесь даны объемы v при разных температурах, то должно находить определитель расширения k по уравнению

$$k=\frac{v_1-v_2}{v_1t_1-v_2t_2}.$$

Например, для $c=30.4$, полагая $v_2=1, t_2=19.5°, v_1=0.99211$, $t_1=0$, найдем для средней температуры 9.75° значение $k=$ $=\frac{-0.00789}{-19.5}=0.000405$. Не следует дать большего числа десятичных знаков не только потому, что точность в наблюдении объемов и температур не позволяет этого сделать, но и потому, что для дальнейшего применения большей точности не требуется. Для $c=15.4$ получим при $9.75°\, k=0.000323$, а при $29.76°\, k=$ $=0.000403$, для $50°\; k=0.000471$; для 70° находим $k=0.000530$ и для $90°\; k=0.000582$. Следовательно, определитель расширения здесь быстро растет с температурою, а для параллелизма результатов нам должно знать его для 20, 40 и т. д. градусов; следовательно полученные значения k должно интерполировать. Можно думать, что от того получатся новые ошибки. Поэтому для достоверности выводов избираем иной, более точный путь, чтобы по нему убедиться в возможности более прямого пути. Точный

[1] Считаю совершенно необходимым приводить все капитальнейшие данные без поправок, в подлиннике, потому что это дает в руки читателя основной материал нашего исследования, тем более, что при всем старании во всякие расчеты могут вкрасться ошибки, зависящие просто от неизбежных погрешностей счета.

путь состоит в определении расширения по уд. весам и в нахождении $\frac{dS}{dt}$. Хотя Кремерс не наблюдал, определяя расширение, уд. веса, но ранее (1855 г.) он уже определил зависимость между c и d, дав для пяти концентраций плотности при $\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$. Эти наблюдения мы далее станем разбирать, а теперь только определим, на основании вышеприведенных данных, значения $\frac{v_0}{v_t}$. Эти величины будут находиться между собою в отношениях $\frac{S_t}{S_0}$ и, следовательно, дадут возможность узнать изменения уд. весов с температурою, деленные на S_0, т. е. на уд. вес при 0°, а тогда получится возможность определить $\frac{K}{S_0}$, а так как $K = -S_0 k$, то отсюда, зная S_0, найдем k. Но для трех концентраций $c = 20.5$, 26.3 и 31.4 Кремерс не сделал наблюдений при 0°. Их можно воспроизвести интерполированием по остальным данным для 0° и пользуясь тем, что для $c = 0$, т. е. для воды, объем при $0^\circ = 0.99849$, считая объем при $19.5^\circ = 1$ (§ 12). Данные опытов мы выразим, вычитая из объема воды объем раствора v_0 и деля полученную разность на соответственное значение c. Числа эти, ради их малости, умножаем на 10 000 и означаем для краткости через A_c. По условию

$$A_c = \frac{10000}{c}(0.99849 - v_0);$$

$c = 4.7$	10.0	15.4	30.4
$A_c = 4.17$	3.74	3.10	2.10

Пользуясь первым и двумя последними числами, находим, что

$$A_c = 5.24 - 0.176c + 0.0024c^2.$$

Справедливость этой интерполяционной формулы в пределах точностей наблюдения, дающих ошибки даже в десятитысячных долях объема, видна из того, что для пропущенной концентрации $c = 10$, интерполяционная формула дает $A_c = 3.72$, что согласно

с опытом в пределе неизбежных ошибок. Следовательно, написанное уравнение может дать верное A_c для трех вышеупомянутых крепостей. Для $c = 20.5$, 26.3 и 31.4 наша формула дает $A_c = 2.64$, 2.27 и 2.07, а потому для указанных концентраций получаются $v_0 = 0.99849 - \frac{cA_c}{10000} = 0.99308$, 0.99252 и 0.99199. Прежде чем идти далее, обращу внимание на то, что предшествующий расчет уже ясно показывает, что наибольшее отступление в расширении растворов от воды совершается при малых концентрациях. Это согласно с тем, что мы узнаем и во множестве других случаев для расширения и для самих плотностей.

В прилагаемой далее таблице даны значения $\frac{v_0}{v_t}$ или $\frac{S_t}{S_0}$ (очевидно для $0° = 1$) для 20, 40, 60, 80 и 100°. Первое из этих чисел найдено из числа, получающегося для 19.5° (деля 1 на v_0), исправив его на изменение, соответствующее приращению температуры на 0.5°. Кроме того, в этой таблице даны проценты p, разочтенные по концентрациям c (§ 14):

		$t = 20°$	$t = 40°$	$t = 60°$	$t = 80°$	$t = 100°$
$p =$ 4.5	$\frac{S_t}{S_0} =$	0.99626	0.98937	0.98026	0.96916	0.95643
9.1		0.99460	0.98696	0.97766	0.96682	0.95453
13.3		0.99353	0.98544	0.97598	0.96527	0.95350
17.0		0.99289	0.98444	0.97496	0.96443	0.95292
20.8		0.99232	0.98357	0.97403	0.96368	0.95250
23.3		0.99190	—	—	—	—
23.9		0.99178	0.98287	0.97331	0.96304	0.95210

Присовокупляем данные для воды (§ 12), когда $p = 0$:

$p = 0$	$\frac{S_t}{S_0} =$	0.99839	0.99249	0.98347	0.97205	0.95866

Теперь, чтобы узнать $\frac{dS}{S_0 dt}$, надо найти зависимость полученных чисел от температуры. Но так как, по условию, при 0° наши частные $= 1$, то вместо того, чтобы обсуждать их, получим

сперва вспомогательные величины Y, определяющиеся условным равенством

$$Y = \frac{1 - \frac{S_t}{S_0}}{\frac{t}{20}} 10000.$$

Следующая таблица дает эти значения для различных p и t:

	$t=20°$	$t=40°$	$t=60°$	$t=80°$	$t=100°$
$p=$ 0	$Y=16.1$	37.55	55.10	69.87	82.68
4.5	37.4	53.15	65.80	77.10	87.14
9.1	54.0	65.20	74.47	82.95	90.94
13.3	64.7	72.80	80.07	86.82	93.00
17.0	71.1	77.80	83.47	88.92	94.16
20.8	76.8	82.15	86.57	90.80	95.00
23.3	81.0	—	—	—	—
23.9	82.2	85.65	88.97	92.40	95.80

Если бы расширение воды и водяных растворов совершалось, как для многих других жидкостей, по равенству

$$S_t = S_0(1-kt),$$

то Y было бы равно постоянному числу $200\,000k$, т. е. оно было бы независимо от температуры. Но у воды Y весьма сильно возрастает с температурою, а потому влияние воды сказывается и на соляных растворах, и у них Y растет с температурою. Но по мере обогащения раствора солью это изменение все уменьшается, и Y, следовательно и k, приближается к постоянству; так что раствор, содержащий около 24%, расширяется уже много равномернее, чем вода, но в то же время и значительнее, чем она. Однако ближайшее суждение о расширении соленой воды еще нельзя сделать по сравнению величин Y, потому что они представляют суммарное расширение от 0 до $t°$, а для сравнения необходимо знать определитель расширения или изменение уд. веса, каждой температуре отвечающее. Эти же величины нужны для цели изучения и для сравнения уд. весов. Если бы k было постоянно, то S_0k была бы разность двух уд. весов, отвечающих

двум температурам, отличающимся на 1°, но так как k непостоянно, то k, найденное по Y, не дает этой разности, другими словами, Y не пропорционально искомой $\frac{dS}{dt}$. Для того, чтобы извлечь эту величину из собранных данных, надо знать, какую функцию S образует от t, и тогда производная от нее даст искомое изменение уд. веса при всякой температуре. Но для этого, очевидно, надо знать и для воды эту функцию. А до сих пор все многочисленные попытки выразить ее сколько-либо точно во всем пространстве от 0 до 100° были, как известно, напрасны, и я не хочу здесь вдаваться в этот сложный вопрос, обходя его тем, что для воды и слабых растворов нахожу функцию изменения уд. веса по частям, именно: от 0 до 40 или 60° и от 60 до 100° (они означены далее (а) и (б)), для крепких же растворов, начиная с 17%, можно разыскивать и все расширение от 0 до 100°, потому что здесь уже равномерности больше. Для воды, приняв во внимание плотность при 4, 20 и 40°, находим:

$$Y = -12.916 + 1.64t - 0.00946t^2.$$

Подставляя значение Y и взяв производную, имеем для воды [37] от 0 до 40°:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{S_0}{10000}(0.6458 - 0.164t + 0.001419t^2). \qquad (а)$$

Отсюда при 0° множитель в скобках $= +0.65$, при $20° = -2.07$, при $40° = -3.64$. Точно так же для воды от 60 до 100° находим:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{S_0}{10000}(0.049 - 0.10815t + 0.0003675t^2). \qquad (б)$$

При высших температурах вода расширяется уже довольно правильно, как видно из того, что последнее равенство дает для 40° число — 3.69, очень близкое к действительному. Для раствора, содержащего 4.5% соли, от 0 до 60°:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{S_0}{10000}(-0.925 - 0.1022t + 0.000585t^2), \qquad (а)$$

Это уравнение дает, между прочим, возможность определить, что наибольшая плотность такого соляного раствора лежит гораздо ниже 0°.[1] Это согласно с тем известным фактом, что наибольшая плотность для соляного раствора, содержащего только 2% NaCl, лежит уже ниже 0°, как увидим далее. Для того же 4.5%-го раствора при 60—100° находим, по значениям Y:

$$\frac{dS}{dt}=\frac{S_0}{10000}(-1.217-0.07855t+0.0002364t^2). \qquad (б)$$

Для 60° получается по этой формуле —5.08, а по предшествующей —4.95, берется среднее —5.01, потому что в сущности точность опыта и расчета не превосходит десятых долей для $10000\,\frac{dS}{S_0dt}$.

Для 9.1% от 0 до 60° выводится:

$$\frac{dS}{dt}\cdot\frac{10000}{S_0}=-2.044-0.0746t+0.00036t^2. \qquad (а)$$

От 60 до 100° для той же крепости раствора:

$$\frac{dS}{dt}\cdot\frac{10000}{S_0}=-2.305-0.0509t+0.000092t^2. \qquad (б)$$

Для $p=13.3$ от 0 до 60° выводится из данных:

$$\frac{dS}{dt}\cdot\frac{10000}{S_0}=-2.788-0.04674t+0.000156t^2. \qquad (а)$$

Так как $\frac{dS}{dt}=-S_0k$, то величины $k=-\frac{dS}{S_0dt}$, определяемые из объемов, как это мы делали выше (стр. 476), должны быть, после умножения на 10000, близки к получаемым по более точному способу. Это в самом деле так. Например, из объемных данных мы нашли выше для 9.75° $k\cdot 10000=3.23$, а формула дает также 3.23, при 50°, по объемам 4.71, а по формуле 4.74

[1] Доверять его значению не следует, потому что вне пределов применение интерполяционной формулы всегда сомнительно. Формула же дает его при —8.3°.

и т. д. Точность же в определении k не может превосходить первой десятичной в $10\,000k$. В самом деле, судя по лучшим определениям расширений, оказывается, что обычные способы дают погрешность в объеме, по крайней мере, ± 0.0001, а если так, то в разности объемов, какая в сущности имеется в k, можно ждать погрешности ± 0.0002. Для получения k, разность объемов следует делить на разность температур. Полагая даже, что они определены без ошибок, при разности $t_1 - t_2 = 20°$, очевидно, что в k может быть погрешность, доходящая, по крайней мере, до ± 0.00001, а в $10\,000k$ до ± 0.1. А потому уже для 13% можно с уверенностию определить k по объемам или еще лучше и проще по таблице, дающей $\frac{S_t}{S_0}$, потому что тогда конечная разность $\frac{S_1 - S_2}{t_2 - t_1}$ очень близка к k, отвечающему средней температуре. Так, для $c = 15.4$ или $p = 13.3$ $\frac{S_t}{S_0}$ при $40° = 0.98544$, при $60° = 0.97598$, при $80° = 0.96527$, а потому для $50°$ $k = \frac{0.98544 - 0.97598}{60 - 40} = 0.000473$, для $70° = 0.005355$, а потому для средней температуры $60°$ $10\,000k = 5.04$, а формула для $\frac{dS}{dt}$ дает его 5.03. Из этого следует, что, если при воде и самых слабых растворах простейшие способы нахождения определителя расширения k еще несколько сомнительны по точности, то они не подлежат никакому сомнению, когда концентрация достигает уже величины около 10%. А для крепких растворов это можно доказать не только испытанием различных путей нахождения k, но и прямо из равенства, выражающего зависимость $\frac{dS}{dt}$ от t. В самом деле в пределе возможной точности опыта, для раствора 23.9% значения Y могут быть вполне хорошо выражены равенством

$$Y = 78.8 + 0.17t.$$

	20°	40°	60°	80°	100°
Y по опыту	82.20	85.65	88.97	92.40	95.80
Y по формуме . . .	82.20	85.60	89.00	92.40	95.80

А потому тогда

$$\frac{dS}{dt}\cdot\frac{10000}{S_0}=-3.94-0.017t \text{ или вообще } \frac{dS}{dt}\cdot\frac{10000}{S_0}=(a+bt).$$

Интегрируя, отсюда получаем, приняв во внимание, что при $t=0$ $S=S_0$:

$$\left(\frac{S}{S_0}-1\right)10000=\left(at+\frac{1}{2}bt^2\right).$$

Взяв отсюда значения S_1 и S_2 при t_1 и t_2, для $\frac{t_1+t_2}{2}$, получаем:

$$k=\frac{S_1-S_2}{t_1-t_2}=-\frac{S_0}{10000}\left(a+b\frac{t_1+t_2}{2}\right),$$

т. е. вычисленное так значение k совершенно тождественно с $\frac{dS}{S_0dt}$ и относится к средней температуре.

Из всего сказанного следует, что для воды и очень слабых растворов значение k, так как оно очень сильно меняется с температурою, следует определять, при значительных расстояниях данных в опыте температур t_1 и t_2, при помощи уравнения

$$S=S_0(1+at+bt^2+\ldots)$$

или ему подобного. Производная $\frac{dS}{dt}$, деленная на S_0 с противным знаком, дает k.

Но для растворов сколько-либо крепких, когда расширение становится более равномерным, должно довольствоваться и следующими приближенными значениями, если даже t_1 отличается от t_2 на 20°:

$$k=\frac{v_2-v_1}{t_2v_2-t_1v_1}, \text{ или } k=\frac{S_1-S_2}{S_1t_2-S_2t_1},$$

или, еще проще, $k=\frac{S_1-S_2}{t_2-t_1}\cdot\frac{1}{S_0}$. Во всяком случае знак у k и у $\frac{dS}{dt}$ иной: если у первого, как обыкновенно, плюс, то у производной $\frac{dS}{dt}$ будет минус.

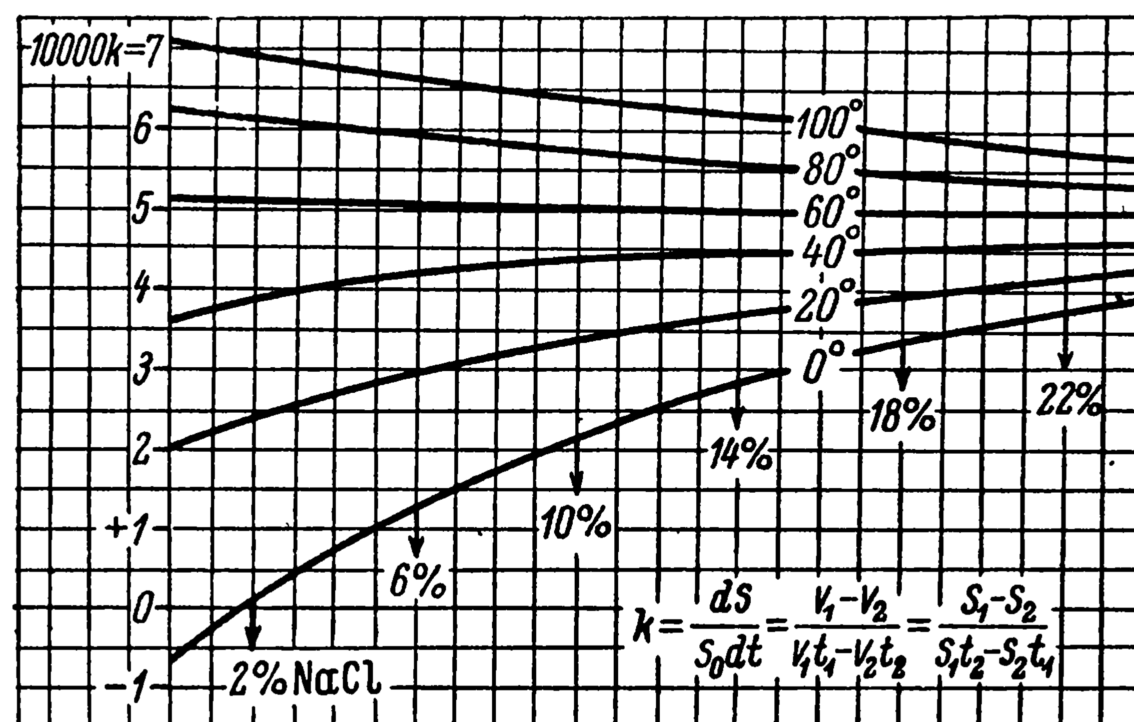
§ 17. На основании предшествующего рассмотрения опытных данных Кремерса теперь мы можем дать таблицу значений k, пе-

ременных по p и по t. Приводятся именно $k \cdot 10\,000$, потому что в уд. весах обыкновенно с некоторою уверенностию можно говорить только о десятитысячных долях, а в k есть уже погрешность в стотысячных, так что нет надобности более как в одной цифре после запятой:

		0°	20°	40°	60°	80°	100°
$p=$ 0	$10000\,k=$	−0.65	+2.07	3.64	5.11	6.25	7.09
4.5		+0.92	2.73	4.08	5.01	5.99	6.71
9.1		2.04	3.39	4.45	5.12	5.79	6.47
13.3		2.79	4.66	4.51	5.03	5.62	6.22
17.0		3.29	3.89	4.48	5.00	5.51	6.01
20.8		3.65	4.11	4.57	4.97	5.38	5.78
23.3		3.88	4.22	—	—	—	—
23.9		3.94	4.28	4.62	4.96	5.30	5.64

Поучительность этого вывода заставляет на нем остановиться. Для ясности данные таблицы нанесены на чертеж, где линиями соединены точки, отвечающие определенной одной температуре, k отложены по ординатам, а проценты — по абсциссам. Одного взгляда на числа таблицы и на чертеж достаточно, чтобы видеть: 1) что определитель расширения растворов менее изменчив с температурою, чем у воды, и 2) что он при температурах ниже 60° больше у растворов, чем у воды, а выше 60°, наоборот, водяной определитель превосходит соляной. Уже Кремерс заметил, что, считая при каждой температуре объем воды за 100, объем растворов достигает наибольшего значения при некоторой определенной температуре независимо от крепости растворов. Переходную температуру мы назовем «характерной». Так, для NaCl, по Кремерсу, она $=+57°$, для KCl 50°, для LiCl 30°, для $CaCl^2$ 48—50°, для $SrCl^2$ 50°, для $BaCl^2$ 55°, для LiBr 37°, для NaBr 64°, для KBr 57—54°, для $CaBr^2$ 52°, для $SrBr^2$ 50—55°, для $BaBr^2$ 59°, для LiJ 54—52°, для NaJ 80—74°, для KJ 70—64°, для CaJ^2 62—57°, для SrJ^2 66—59°, для BaJ^2 70—65°, для Na^2SO^4 60°, для K^2SO^4 50°, для $LiNO^3$ 65°, для $NaNO^3$ 84—79°, для KNO^3 78°, для H^2SO^4 60—70°. Указав этот факт, Кремерс не входит в его дальнейшее рассмотрение. Постоянство характерной температуры при разных концентрациях остается и после де Геена необъясненным, хотя

де Геен и выразил в надлежащей форме то, что заметил уже Кремерс, по-видимому, не зная об открытии этого последнего. Так можно судить из того, что в своем труде «Essai de physique comparée» (par M. P. de Heen, Bruxelles, 1883, стр. 76), де Геен цитирует только Герлаха (Mémoires couronnées de l'Académie de Belgique, 31), а о Кремерсе не упоминает, хотя Кремерс работал



Изменение определителя расширения растворителя NaCl с процентным содержанием соли и с температурою, по данным Кремерса.

раньше Герлаха. Де Геен поставил следующие два положения: 1) при растворении тел в воде коэффициент расширения повышается до известной температуры, после которой наступает обратное явление, т. е. коэффициент расширения растворов при высших температурах менее коэффициента расширения воды; 2) температура, при которой коэффициенты расширения растворов и воды приравниваются, не зависит от концентрации, а только от природы растворенного вещества.[1] Де Геен, таким образом, сводит дело на сравнение расширяемости воды и растворов. Это

[1] Де Геен дает для раствора NaCl характерную температуру 55—50°, как такую, при которой коэффициент расширения растворов сравнивается с водою. Для KCl = 50°, LiCl = 30°, K^2SO^4 = 60°, $CaCl^2$ = 45°, $BaCl^2$ = 50° и т. д. Его числа иногда тождественны с данными Кремерса, иногда немного отличаются.

ясно выражает факт, но смысл его все же остается темным. Мне кажется, что вышеприведенная таблица дает естественное объяснение явлению. Линии чертежа, по видимости, должны где-то сойтись, именно вне области наблюдений Кремерса и даже вне возможности наблюдения, далеко за насыщением, т. е. при содержании более 30% соли. В воображаемой точке схождения линий, очевидно, k будет постоянною, перестанет изменяться с температурою. Легко видеть, что тогда $10\,000k$ будет у такого раствора близко к 5.0. Представим себе, для простоты понимания, что определитель расширения раствора есть сумма определителей расширения воды и этого воображаемого раствора, у которого $10\,000k = 5$. Очевидно, что прибавка к воде соляного раствора будет делать следующее: при всех температурах, при которых у воды $10\,000k$ менее 5, раствор будет расширяться более, чем вода, а при всех температурах, при которых у воды $10\,000k$ больше 5, прибавка соли будет уменьшать определитель расширения. У воды же $10\,000k$ быстро растет от —0.65 при 0°, или от $k = 0$ при 4°, до +7 при 100° и при этом росте, именно около 60°, у воды $10\,000k$ становится равно 5. Следовательно, какова бы ни была концентрация раствора, около 60° всегда расширяемость будет одна и та же, потому что и вода, и воображаемый раствор, с нею смешиваемый, представляют тогда одну и ту же величину k; при низших же температурах с концентрациею будет расти определитель расширения, а при высших температурах, с ростом концентрации, он будет уменьшаться. Сущность явления становится понятною, и наше объяснение дает следующее следствие: определитель расширения воды, отвечающий «характерной» температуре, есть тот, к которому при всяких температурах стремится приблизиться определитель расширения раствора по мере возрастания концентрации. Так, например, если дано было бы тело, для растворов которого характерная температура $t_1 = 30°$ (например, LiCl), то растворы этого тела должны стремиться при возрастании крепости к тому, чтобы для них k было постоянным и равным 0.0003, потому что таков k при 30° для воды. Подтверждение этого следствия найдем в следующей главе.

Обратимся, однако, к знакомству с другими наблюдениями над расширением растворов поваренной соли, чтобы чрез то дополнить и проверить наблюдения Кремерса.

§ 18. Герлах, бывши химиком в Кельне при заводе минеральных вод, в 1859 г., т. е. спустя несколько лет после Кремерса, опубликовал большую работу свою над соляными растворами «Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen» (Freiberg, 1859) и в ней дал следующие наблюдения над расширением растворов поваренной соли, считая объем при 0° = 10 000.

$p = 5\%$		$p = 10\%$		$p = 15\%$	
t	v	t	v	t	v
18.1°	10035	15.6°	10042	15.3°	10050.5
30.4	10071	23.7	10068.6	23.5	10075.2
33.7	10078.5	28.1	10082	34.2	10020[1]
43.5	10120	55.2	10201.5	43.1	10162.5
50.0	10150.2	58.4	10221.6	52.6	10208.2
55.8	10181.5	99.4	10465	56.9	10233
81.4	10340.5	100.0	10467	84.0	10390.5
83.0	10348.2			87.0	10402.2
84.3	10356			99.4	10472
100.0	10451			100.0	10481

$p = 20\%$		$p = 25\%$	
t	v	t	v
15.0°	10052	17.8°	10071
25.7	10098.5	22.8	10088.2
35.6	10139.5	29.6	10122
53.5	10226.5	34.0	10140
82.6	10386.5	50.5	10220
95.0	10450	71.5	10333
99.1	10476.2	99.1	10483.7
100.0	10482		

[1] Здесь и в двух следующих данных взято среднее из двух наблюдений, потому что температуры различаются менее чем на 2° друг от друга. Это же сделано в некоторых других случаях. Но для 100° я оставил отдельные наблюдения без комбинации их с соседними наблюдениями.

Отсюда находим по известным уже нам способам (§ 16):

		0°	20°	40°	60°	80°	100°
$p=$ 5	$10000\,k=$	0.6	2.7	3.9	5.3	5.9	6.0
10		2.5	3.1	4.2	5.4	5.5	6.0
15		2.7	3.6	4.5	5.1	5.3	5.5
20		3.4	4.0	4.4	5.1	5.0	5.1
25		3.6	4.3	4.6	4.9	5.0	5.0

Данные Герлаха, не имея за собою достоинства новизны, не представляют и признаков особо большой точности, а потому мы ими не станем пользоваться. Незначительная степень точности наблюдений выступает ясно, если выразить кривыми определители расширения. Однако в общих чертах характер расширения с изменением процентного состава выходит тот же, как у Кремерса. Не будь его определений, данные Герлаха могли бы послужить к тем же выводам, какие дают исследования Кремерса.

Сорби в том же 1859 г. (Phil. Mag., *18*, 81) сравнивал расширение воды и крепких соляных растворов до 200° (в запаянных трубках). При температурах от обыкновенной до 180° расширение воды довольно хорошо (точность до $\pm$ 0.0002) выражается, по данным Сорби, равенством

$$v = 0.9977 + 0.000123t + 0.0000033Ct^2.$$

Так как по нему при 150° $v = 1.0937$, а при 160° $v = 1.1042$, то отсюда при 155° для воды $10\,000k = 8.2$, т. е. и за пределом 100° определитель расширения воды все еще растет, что согласно и с данными, полученными мною, Гирном, Ватерстоном и пр. Расширение раствора поваренной соли, содержащего 25%, Сорби выразил равенством

$$v = 1 + 0.000397t + 0.00000127t^2.$$

А отсюда, так как

$$k = -\frac{dS}{S_0 dt},$$

а

$$S = \frac{S_0}{v},$$

следовательно:

$$\frac{dS}{S_0 dt} = -\frac{1}{v^2} \cdot \frac{dv}{dt},$$

т. е.

$$k = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{dv}{dt},^{1}$$

имеем:

		0°	20°	40°	60°	80°	100°
$p = 25$	$10000\,k =$	3.97	4.37	4.76	5.11	5.45	5.70

Сличая с числами § 16, легко видеть, что определения Сорби очень близки к данным Кремерса.

К. фон Нейман, исследуя вопрос о температуре (t_m) наибольшей плотности морской воды (C. von. Neumann. Ueber Maximum d. Dichtigkeit beim Meerwasser. München, 1861, стр. 33), исследовал расширение трех слабых растворов поваренной соли при температурах, близких к 0°. Из его данных для нашей цели мы можем извлечь только следующие числа:[2]

$p = 1.032$	$t_m = +2.11$	$S_0 \frac{0°}{4°} = 1.0095$
2.010	+0.27	1.0135
3.001	+2.10	1.0228

Принимая во внимание, что при $p = 0$ значение $t_m = 4.0°$, можно приближенно вывести, что $t_m = 4.0 - 1.8p - 0.04p^2$, откуда следует, что при p, близком к 2.1%, наибольшая плотность раствора лежит при 0°. Это довольно далеко от известных данных Депре.

---

[1] Из того, что $v = v_0 (1 - kt)^{-1}$, прямо выводится это следствие.

[2] Числа же Неймана, касающиеся объемов, возбуждают разного рода сомнения и вопросы, в рассмотрение которых я здесь не считаю нужным входить. Приводя уд. веса растворов, Нейман не указывает, при какой температуре их определял, но, судя по другим частям его работы, можно думать, что определение дано при 0° и отнесено к воде при 4°.

Он дает температуру t_m наибольшей плотности при содержании:

12.36 г	соли	на	997.45	г	воды,	$t_m = +$ 1.19°,		$p = 1.224$
24.69 »	»	»		»	»	— 1.69		2.415
37.04 »	»	»		»	»	— 4.75		3.581
74.08 »	»	»		»	»	—16.01		6.913

Откуда следует, что $t_m = 0°$ при $p = 1.7\%$, а не при 2.1%, как у Неймана. О малой достоверности чисел этого последнего можно сделать заключение еще следующим способом. Если наибольшая плотность лежит при 0°, то очевидно, что при этой температуре производная $\frac{dS}{dt} = 0$, следовательно и $k = 0$. А потому кривая, отвечающая 0°, должна пересекать линию $k = 0$ при $p = 2.1$, если верны данные Неймана. Судя же по данным Кремерса (§ 17), можно думать, что пересечение происходит при p, близком именно к 1.7%, как видно по чертежу. Однако, так как линия, отвечающая 0°, как крайнему пункту наблюдений, по данным Кремерса, не может быть определена с положительностью, то мы считаем необходимым решить разноречие выводов Кремерса и Неймана, особенно потому, что, будь этот последний прав, все направление кривой (изотермы), отвечающей 0°, должно быть иным, чем выходит из данных Кремерса. На помощь делу являются во всех отношениях лучше, чем у Неймана, обставленные наблюдения Розетти над температурой наибольшей плотности слабых растворов поваренной соли и данные Рюдорфа и де Коппе над явлениями, происходящими при охлаждении растворов поваренной соли.[1] Рюдорф (1861—

[1] Я касаюсь здесь только вскользь этих явлений, но считаю, что после работ Рюдорфа, де Коппе и Рауля их интерес для теории растворов есть один из важнейших. Особенно поучительны два обстоятельства. Во-первых, явная связь между t_m и составом раствора, а также между температурою образования льда и частичным весом растворенного вещества (и даже растворителя). Во-вторых, поучительна очевидная возможность разложения раствора с выделением льда — охлаждением. А она явно отвечает выделению соли при охлаждении раствора, насыщенного при высшей температуре. Это уравнивает отношение к раствору растворенного тела и растворителя, заставляет искать (и в успехе нельзя сомневаться) в явлениях насыщения связь с сос-

1871) показал, что когда на 100 г воды в растворе содержится c г NaCl, тогда образование льда происходит при температуре —0.6c градусов,[1] а де Коппе вывел, что понижение температуры наибольшей плотности почти в 4 раза превосходит понижение в температуре образования льда, т. е. близко к —2.4c. Отсюда наибольшая плотность отвечает 0° для раствора, у которого $c = \frac{4}{2.4}$ или $p = 1.64\%$. Отсюда же следует, что около —1.3° для раствора, содержащего около 2% NaCl, будут совпадать температуры как образования льда, так и наибольшей плотности. Розетти дает:

$p =$	0	0.5	1	2	3	4
$t_m =$	4.0°	3.0°	1.8°	0.6°	3.2°	5.6°

Отсюда выводим, что $t = 0°$ при 1.7% NaCl. Таким образом, все лучшие данные заставляют считать выводы фон Неймана неверными, а косвенное следствие из данных Кремерса справедливым.

§ 19. Мариньяк, единовременно с исследованием теплоемкости растворов, изучал также и их уд. вес при разных температурах. Его данные (Arch. sci. phys. nat., Dec., 1870) выражены им самим в параболических равенствах, в которых S есть уд. вес при температуре t, относя к воде при 4°. Эти равенства даны для пяти растворов поваренной соли, имеющих состав $NaCl + mH^2O$. Наблюдения ведены от 0 до 30°, следовательно и формулы могут быть применяемы лишь в этом пределе. Точность в S, по словам самого Мариньяка, не превосходит $\pm$ 0.0002, но точность в определении относительного расширения доходит до пятой десятичной,

---

тавом и частичным весом и позволяет прилагать ко всем явлениям «разложения растворов» одни общие начала, как это и делает, идя за Гульдбергом и Ваге, Коновалов (см. ЖРФХО, 1 и 2, 1884). Вообще явления, происходящие при охлаждении и нагревании растворов, должны многое уяснить в сложном вопросе о растворах, особенно в связи с изучением влияния теплоты на диссоциацию и на расширение.

[1] То же понижение температуры образования льда для растворов NaCl дает ныне Рауль.

а потому значения $10000k$ могут быть даны с тремя десятичными, хотя во второй может быть ошибка. Самые формулы отвечают наблюдениям в среднем до ± 0.00002:

$m =$ 12.5	$S = 1.16188 - 0.0004223\,t - 0.000001272\,t^2$
25	$1.08867 - 0.0002818\,t - 0.000002418\,t^2$
50	$1.04688 - 0.0001535\,t - 0.000003842\,t^2$
100	$1.02389 - 0.0000635\,t - 0.000004868\,t^2$
200	$1.01211 - 0.0000254\,t - 0.000005139\,t^2$

Так как $S = S_0 - at - bt^2$, то коэффициент изменения уд. веса при $t°$ $k = \frac{dS}{dt} = -a - 2bt$, а определитель расширения при t

$$k = -\frac{dS}{S_0 dt} = \frac{a}{S_0} + \frac{2bt}{S_0}.$$

А потому, по данным Мариньяка (вычисляя по m значения p и n по § 14):

			0°	10°	20°	30°
$p =$ 20.64	$m =$ 12.5	$n =$ 8	$10000\,k =$ 3.635	3.854	4.073	4.292
11.50	25	4	2.558	3.032	3.476	3.921
6.10	50	2	1.466	2.200	2.934	3.668
3.15	100	1	0.620	1.561	2.512	3.462
1.11	200	0.5	[1]	1.266	2.282	3.291

Числа эти очень сходны с выводом из данных Кремерса, так что оба друг друга подкрепляют, но в числах Мариньяка можно ждать еще меньшую погрешность, чем у Кремерса. Конечно, уверенность эта не относится до 0°.

Николь в статье «The Nature of Solution» (Phil. Mag., 99, Febr., 1883; Ber., *16*, 2166) и в статье «The molecular volumes of Salt Solution» (Phil. Mag., 109, Aug., 1883) дает несколько определений плотностей растворов NaCl при 20 и 40°, и в последней статье (стр. 128) ясно сказано, что вода при этих температурах взята за единицу. Поэтому беру данные только

[1] Для слабых растворов около 0° формулы Мариньяка, как он сам видел, не применимы, потому что не дают наибольшей плотности; потому мы для 0° и 1% k не даем.

из этой последней. Состав растворов выражен формулою $100\,H^2O + n\,NaCl$:

при $n=5$	$d\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.10292$	$d\frac{40^\circ}{40^\circ} = 1.10032$
» $n=2.5$	1.05426	1.05270
» $n=2$	1.04396	1.04266
» $n=1$	1.02259	1.02190

Чтобы узнать k (§ 16), приводим эти данные к воде при 4° (§ 12):[1]

$n=5$	$S\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.10100$	$S\frac{40^\circ}{4^\circ} = 1.09192$	$10000k$ при $30^\circ = 4.09$
2.5	1.05228	1.04467	3.59
2	1.04215	1.03465	3.57
1	1.02082	1.01392	3.36

Сравнение этих чисел с данными других наблюдателей показывает их уклонение, но незначительное. Так, например, судя по данным Мариньяка, для $n=2.5$ должно ждать около $10\,000\,k=3.7$, а здесь 3.6; для $n=1$ у Мариньяка для 30° имеем 3.46, а здесь 3.36. Но так как числа Николя обнимают малый предел температур, то они, служа для подтверждения других наблюдений, не вносят чего-либо нового, а потому нами далее и не применяются.

Нам остается упомянуть еще о наблюдениях Оствальда (J. pr. Chem., *16*, 385, 1877) над расширением раствора NaCl, содержащего 2.925%. Считая объем при $0=1$, он дал для этого раствора следующие объемы:

$$20^\circ = 1.003136;\quad 40^\circ = 1.009824;\quad 60^\circ = 1.0192208.$$

Отсюда, по § 16, а затем по интерполяции, имеем:

		10°	20°	30°	40°	50°	60°
$p=$ **2.92**	$10000k=$	1.56	2.43	3.29	3.95	4.52	5.1

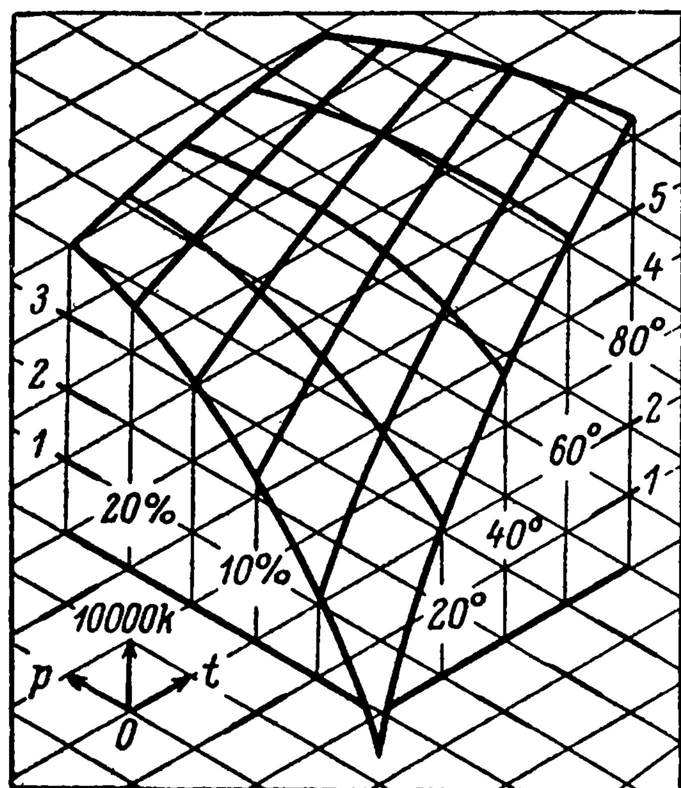
[1] Поправка на взвешивание в пустоте, по-видимому (?), сделана автором.

Так как числа эти близки к достоверным другим наблюдениям, то их мы примем в расчет в окончательном выводе о расширении растворов поваренной соли.

§ 20. Расширение растворов данного вещества определяется поверхностью, выражающею значения *k*, изменяющиеся по двум переменным: температуре и составу.[1]

Для ближайшей нашей цели нам необходимо теперь свести в одно целое все достоверные наблюдения, выразив состав растворов каким-либо определенным способом. Для этого мы избираем способ выражения $NaCl + m H^2O$ именно потому, что он дает возможность видеть наглядно, куда стремится определитель рас-

[1] Чтобы получить наглядное представление о форме упомянутой поверхности, я привожу чертеж, на котором она изображена в изометрической проекции. Эта последняя, будучи разработана сперва г-ном Редером, а потом г-ном Курдюмовым (Тр. Инст. инж. путей сообщения, 1885), как средство для выражения проектов сооружений, представляет то свойство, что все три измерения в ней видимы и имеют равные величины, как стороны равностороннего треугольника с углами в 60°. В недавнее время г-н Клейбер предложил выражать в изометрической проекции результаты наблюдений, относящихся к явлениям, представляющим три переменные величины. На чертеже отложены от нулевой точки (расположенной на чертеже внизу около середины) температуры по осям, идущим вправо, проценты состава по осям, направленным влево, а значения определителя расширения — по вертикальным линиям. Вершины этих ординат образуют поверхность, которая означена линиями ее пересечения с плоскостями, соответствующими 20, 40, 60 и 80°, а также 5, 10, 20 и 25%. Чертеж дает наглядное понятие о поверхности, но, так как я не могу предполагать в читателях навыка в обращении с изометрическою проекциею, то в дальнейшем изложении к ней и не прибегаю, тем более, что при изготовлении чертежей этого рода и при пользовании ими встречаются немаловажные затруднения.



Изометрическая проекция поверхности определителя расширения *k* при перемене *p* процентного содержания NaCl и температуры.

ширения при малом m. Приводимая таблица составляет результат расчета, произведенного интерполированием, по данным Кремерса, Сорби, Оствальда и Мариньяка. Все значения 10000 k даны с двумя десятичными, хотя в большинстве чисел, вероятно, содержится погрешность в первой десятичной. Числам всех упомянутых наблюдателей дан одинаковый вес [38], когда приходилось брать средний результат. Только числам Мариньяка дан двойной вес, потому что они по полноте и тщательности заслуживают наибольшего доверия.

n	m		0°	20°	40°	60°	80°	100°	p
10	**10**	$10000k =$	3.97	4.31	4.70	5.04	5.37	5.67	**24.53**
8	**12.5**		3.63	4.08	4.56	4.98	5.41	5.84	**20.64**
4	**25**		2.56	3.48	4.40	5.08	5.70	6.30	**11.50**
2	**50**		1.42	2.95	4.17	5.06	5.90	6.61	**6.10**
1	**100**		+0.57	2.50	3.94	5.08	6.03	6.80	**3.15**
0	∞		−0.65	2.07	3.64	5.11	6.25	7.09	**0**

Эти числа нанесены на чертеж, причем значения k суть ординаты, а m абсциссы, линии суть изотермические. Не вдаваясь в их ближайшее изучение, мы ограничиваемся двумя указаниями.

Во-первых, определим характерную температуру t_1. Для этой цели надо найти, при какой температуре k для воды равно k для разных растворов. Так как t_1, очевидно, близка к 60°, то по данным для 40, 60 и 80° находим зависимость k от t:

$$\text{Для воды:}\quad 10000k = -0.29 + \frac{2.295t}{20} - 0.165\left(\frac{t}{20}\right)^2$$

$$\text{при } m = 50\quad 10000k = +2.24 + \frac{1.015t}{20} - 0.025\left(\frac{t}{20}\right)^2$$

$$25\quad 10000k = 2.86 + \frac{0.830t}{20} - 0.030\left(\frac{t}{20}\right)^2$$

$$10\quad 10000k = 3.99 + \frac{0.365t}{20} - 0.005\left(\frac{t}{20}\right)^2$$

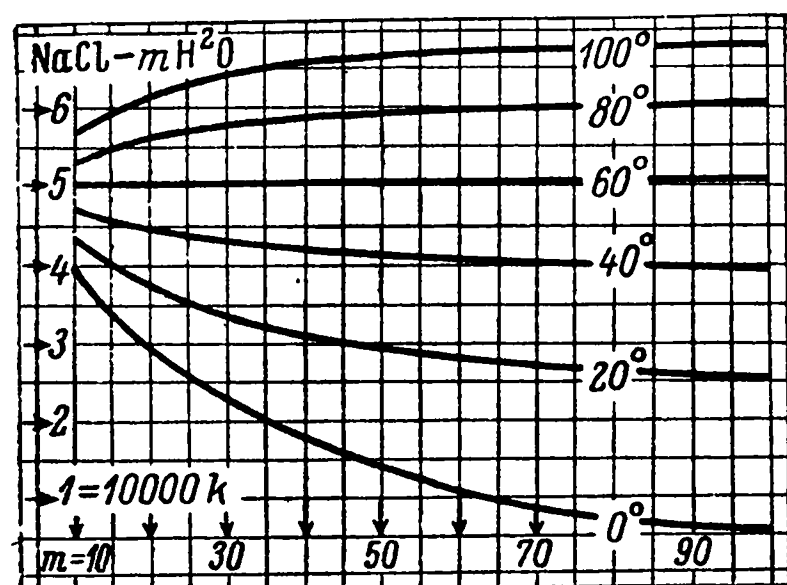
Так как при t_1 величина k_1 для воды и раствора одна и та же, то находим:

Из первого и второго уравнений: $t_1 = 57.8°$; $10000k_1 = 4.97$

» » » третьего » $t_1 = 59.1°$; $10000k_1 = 5.05$

» » » четвертого » $t_1 = 58.6°$; $10000k_1 = 5.02$

Эти различия в t_1 находятся в пределе возможных погрешностей опыта, потому что соответственные разности в $10\,000k$ не более 0.08, а потому в пределе достигнутой точности характерную температуру должно считать близкою к 58.5°. При этой температуре определитель расширения $k_1 = 0.000501$.



Изменение определителя расширения с переменою состава растворов (выраженного через m) и их температуры, по совокупности всех данных.

Во-вторых, заметим, что изотермы все имеют гиперболический вид, если состав выражать по m, т. е. по числу паев воды, соединенных с NaCl. Асимптотою служит значение k для воды, когда m равно бесконечности. Означая эту величину чрез h, при постоянной температуре t можно в первом приближении выразить изменение k по m равенством вида: $k - h\left(\frac{1}{A + Bm}\right)$, где A и B суть два постоянных. Так, для $t = 0°$, когда $h = -0.65$, значение A близко к $+0.148$, $B = +0.0067$:

	$m =$ 10	12.5	25	50	100
По опыту $10000k =$	3.97	3.63	2.56	1.42	0.57
По формуле	4.00	3.67	2.51	1.42	0.57

Разности между наблюдением и гиперболической гипотезою, очевидно, находятся в пределе погрешностей опыта. Для 100°, когда $h = 7.09$:

$$10000\,(k - h) = -\frac{1}{0.406 + 0.0342m}\,.$$

Отступления гипотезы от наблюдения и в этом случае менее возможных погрешностей опыта.

Известно, что количество тепла, выделяющегося при растворении, а также, как увидим далее, и отношение уд. веса растворов к составу очень близко отвечают гиперболической зависимости

(Лангберг, Томсен, Бертело, Гросганс и другие), а потому я считал необходимым указать здесь, что и определитель расширения растворов NaCl приближенно отвечает той же зависимости.

Для пользования полученными выводами, относящимися к определителю расширения k, может быть полезно перейти к объемам, помимо знания уд. веса. Это легко сделать, исходя или из того, что $kv^2 = \frac{dv}{dt}$ (§ 18), или, еще нагляднее, из того, что $kS_0 = -\frac{dS}{dt}$. Пусть, в данном пределе температур, $k = a + 2bt + 3ct^2$, по интегрированию очевидно, что S или уд. вес при $t = S_0(1 - at - bt^2 - ct^3)$, а так как $v : v_0 = S_0 : S$, то $\frac{S}{S_0} = v_t = v_0(1 - at - bt^2 - ct^3)$. Так составлена нижеприведенная таблица, показывающая расширение растворов поваренной соли, принимая объем при $0° = 10\,000$. Так как в данных для t выше 40° можно предполагать бóльшую погрешность, чем для низших температур, да и практически есть интерес преимущественно в этих последних, то изменение объема с температурою дано только до 40°:

m	∞	100	50	25	12.5	10
n	0	1	2	4	8	10
p	0	3.15	6.10	11.50	20.64	24.53
0°	$v =$ 10000	10000	10000	10000	10000	10000
10°	10001.3	10011	10018	10028	10038	10041
20°	10016.1	10032	10044	10061	10078	10084
40°	10075.6	10097	10117	10141	10167	10177

Для основной цели этого исследования важна лишь правильность зависимости определителя расширения от температуры и состава, потому что она даст возможность затем по данному составу находить значения k, необходимые при изучении уд. весов растворов поваренной соли. К этому предмету теперь перейдем. Состав мы будем выражать $100H^2O + n\,NaCl$, потому что переход от него к $NaCl + m\,H^2O$ очень прост, $m = \frac{100}{n}$, и получается выгода в выражении состава слабых растворов, потому что тогда

m очень велики, а *n* малы. Что же касается до определенной, так сказать, нормальной температуры, то за нее следовало бы избирать характерную температуру $t_1 = 58.5°$, потому что около нее расширение у всех растворов NaCl и у воды одно и то же. Однако этого делать не следует, потому что большинство исследователей работало при обыкновенной температуре, и в принципе особенно важны данные для обычных температур ниже 40°. По той же причине неудобно избрать за норму даже температуру 20° Ц = 16° *P*, приводя определения, сделанные при разных температурах, все к 20° и относя к воде при 4°, лучше иметь данные для разных температур, но мы делаем это лишь в конце, а здесь все уд. веса даны при $\frac{20°}{4°}$; они обозначены далее чрез *s* и *напечатаны курсивом.*

§ 21. Кремерс (Pogg. Ann., *95*, 120, 1855) дает уд. веса пяти растворов, при $\frac{19.5°}{19.5°}$, выражая состав концентрацией *c* (граммы соли на 100 г воды), а затем в 1861 г. (*114*, 41) дает еще одно данное ($c = 30.4$). По исправлении на взвешивание в пустоте, его данные суть:

$c =$	6.84	13.98	21.26	29.25	30.40	36.11
$d\frac{19.5°}{19.5°} =$	1.04594	1.0894	1.13014	1.1710	1.1759	1.2034

А относя к воде при наибольшей плотности (§ 12):

$S\frac{19.5°}{4°} =$	1.0442	1.0876	1.1283	1.1691	1.1740	1.2014

На основании данных о расширении, поправка этих уд. весов для приведения к 20° составляет:[1]

$\frac{dS}{dt}(20-19.5°) =$	−0.0001	−0.0002	−0.0002	−0.0002	−0.0002	−0.0003

а потому при 20° уд. вес:

$s\frac{20°}{4°} =$	*1.0441*	*1.0874*	*1.1281*	*1.1689*	*1.1738*	*1.2011*

[1] Поправка здесь так мала, что я над другими примерами (Бейльштейна или Герлаха) рассмотрю способ ее нахождения.

Кремерс сам (Pogg. Ann., *95*, 111) говорит о том, что в его определениях может быть погрешность в четвертой десятичной цифре, но что она едва ли доходит до ± 0.001, а потому все указанные поправки, как очень малые и основанные на точных данных, не могут влиять на степень точности результата, т. е. исправленные данные наверное в среднем не дальше от истины, чем сами определения Кремерса. Вышеуказанные 6 концентраций отвечают (так как $NaCl = 58.5$, $H^2O = 18$, $n = c \cdot 0.3077$):

$$n = 2.105 \quad 4.302 \quad 6.541 \quad 9.000 \quad 9.354 \quad 11.111$$

откуда находим, допуская гиперболическую зависимость s от n и считая для воды, когда $n = 0$ $s = 0.9983$:

$$s = 0.9983 + \frac{n}{44.1 + 0.95n}.$$

Это выражение нам нужно только для того, чтобы по найденным s перейти к близким другим значениям t для соседних n, для чего нужно знать производную $\frac{ds}{dn}$; она, очевидно, имеет следующее значение:

$$\frac{ds}{dn} = \frac{44.1}{(44.1 + 0.95n)^2}.$$

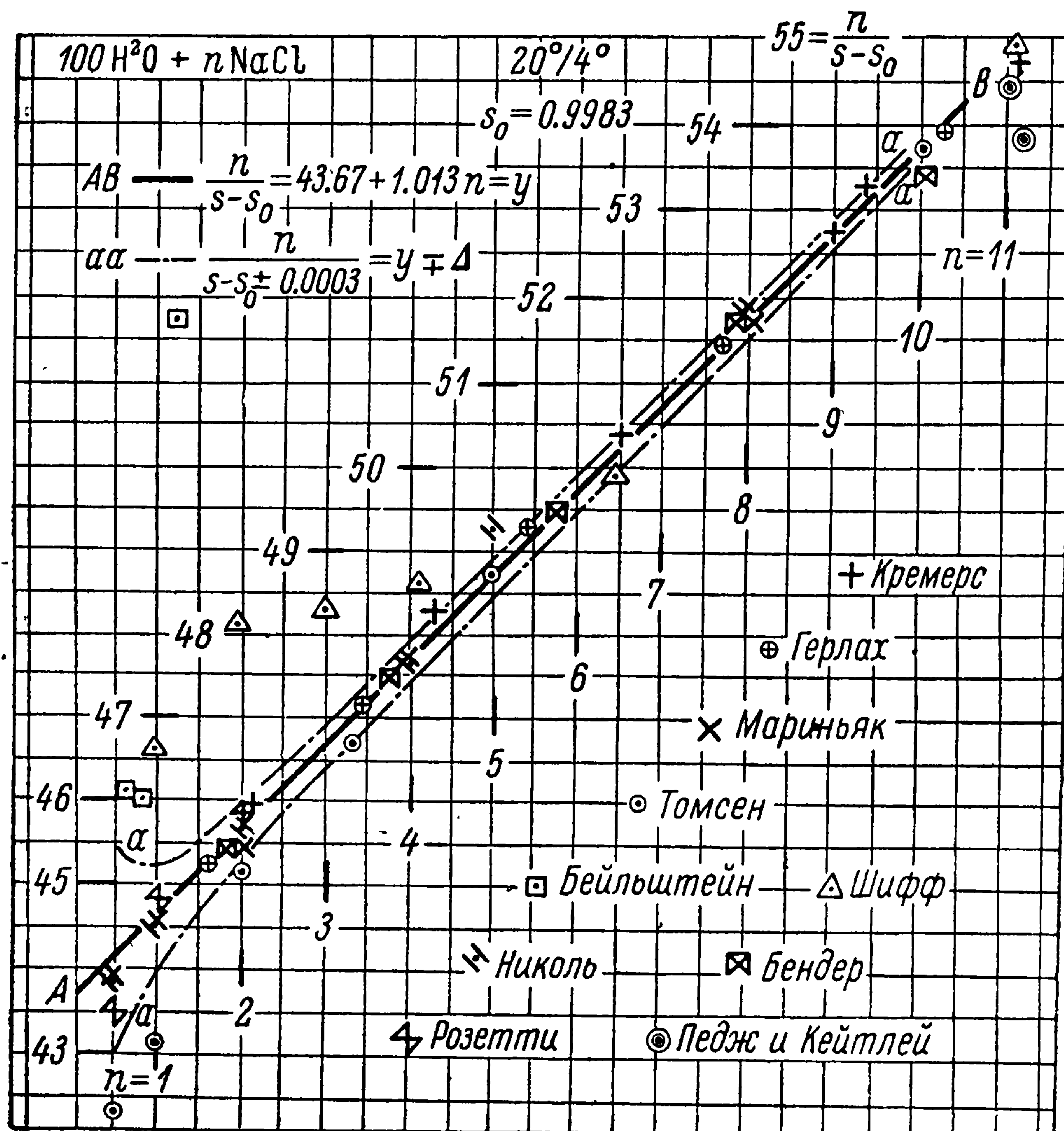
Так, например, при $n = 2$ производная $= 0.02084$. Это значит, что уд. вес раствора $100H^2O + 2NaCl$, при возрастании или уменьшении на некоторую долю пая NaCl, увеличивается или уменьшается на такую же долю 0.02084. У Кремерса дан s для $n = 2.105$, следовательно, для перехода к $n = 2$ должно отнять от уд. веса $0.02084 \cdot 0.105$,[1] а потому при $n = 2$ уд. вес $s = 1.0441 - 0.0022 = 1.0419$. Так, из данных Кремерса находим:

$n =$	2	4	6	9	11
$s =$	*1.0419*	*1.0816*	*1.1186*	*1.1685*	*1.1994* $\pm$ *0.0004*[2]

[1] Собственно, должно бы взять производную, отвечающую среднему n, а именно 2.0525, но она ($= 0.02080$) так мало отличается от производной для $n = 2$, что, взяв ее, не получим чувствительной неверности.

[2] Для $n = 9$ прямо дано у Кремерса 1.1689, а из данного $n = 9.354$ находим 1.1681, так что, действительно, как думает Кремерс, разность не превзошла 0.001, но составляет несколько единиц в четвертой десятичной.

Для удобства сравнений, на прилагаемой диаграмме нанесены по одной оси величины n, а по другой $\frac{n}{s - s_0}$, где s_0 есть уд.



Совокупность наблюдений над изменением уд. веса растворов NaCl при изменении состава, выраженного через n. Ординатами служат величины $\frac{n}{s - s_0}$. Прямая AB удовлетворяет средним числам наблюдений в пределе возможных погрешностей. Кривые aa и aa отвечают погрешности ± 0.0003 уд. веса.

вес воды, при 20° $s_0 = 0.9983$. Если гиперболическое выражение справедливо, то это частное должно выражаться прямолинейно.

Численные его величины, по данным Кремерса, суть

$$\frac{n}{s-s_0}=45.87 \quad 48.02 \quad 49.88 \quad 52.88 \quad 54.70 \pm \frac{0.02}{s-s_0}.$$

Приняв $\frac{n}{s-s_0}=43.99+0.98n$ получим по расчету:

45.95 47.91 49.87 52.81 54.77.

Близость этого выражения к наблюдениям становится очевидною из сличения рассчитанных уд. весов:

1.0420 1.0818 1.1186 1.1687 1.1992

с наблюденными, потому что их разность не превосходит $+0.0002$. Поэтому мы имеем полное право воспользоваться гиперболической формулой для возможности перехода от уд. веса при некотором n к уд. весу при другом близком составе. Для этого определим уже точнее, чем прежде, производную s по n. Из найденного выражения $s=s_0+\frac{n}{43.99+0.98n}$ находим, что

$$\frac{ds}{dn}=\frac{43.99}{(43.99+0.98n)^2}=\frac{1}{43.99\ (1+0.0223n)^2}=$$

$$=0.02273-0.001014n+0.0000339n^2.$$

Оно дает следующие величины $\frac{ds}{dn}$ приращения уд. веса с возрастанием числа паев n NaCl на 100 H^2O, при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$:

n	$\frac{ds}{dn}$	n	$\frac{ds}{dn}$
0	0.0227	6	0.0177
1	0.0218	7	0.0170
2	0.0208	8	0.0164
3	0.0200	9	0.0158
4	0.0192	10	0.0152
5	0.0184	11	0.0146

Эта таблица [39] значительно облегчает все дальнейшие сличения и показывает ясно, что первые паи соли, прибавляемой к воде, наиболее увеличивают ее уд. вес, так что прибавка данной малой массы соли к раствору, уже почти насыщенному, увеличивает

уд. вес в полтора (с лишком) раза меньше, чем прибавка той же массы соли в воде. Это явление не единичное, а общее, и принадлежит к числу тех, которые должны быть положены в основание при толковании растворов.

§ 22. В 1856 г. Ф. Ф. Бейльштейн (Lieb. Ann., *99*, 188) по поводу определения диффузии дает три данных для плотности растворов поваренной соли. Данные его выражены концентрацией c, и уд. веса даны при 6°, относя, по всей вероятности (в мемуаре не означено), к воде при той же температуре; о поправке на взвешивание в воздухе не говорится, а потому мы даем d без поправок и s с поправками:

c	n	$d\frac{6°}{6°}$	$s\frac{6°}{4°}$
1.8884	0.5810	1.0132	1.0131
2.6306	0.8094	1.0184	1.0183
4.0000	1.2308	1.0250	1.0250

Чтобы узнать уд. вес при 20°, воспользуемся вышеприведенною (§ 20) таблицею объемов. Сперва извлекаем из нее отношение объемов при 6° и 20°, для $n=0$, $n=1$ и $n=2$, считая, как дано в таблице объемов, объем при 0° = 10000.

	$n=0$	$n=1$	$n=2$
Объем при 6° =	9999	10006	10010
» » 20° =	10016	10032	10044
Отношение =	1.0017	1.0026	1.0034

А отсюда находим, что при $n=0.58$ отношение объемов = 1.0022, при $n=0.81$ оно = 1.0024 и при $n=1.23$ оно = 1.0028. Деля на эти числа s, получим уд. вес при 20°:

	$n=0.581$	$n=0.809$	$n=1.231$
$s\frac{20°}{4°}$ =	1.0109	1.0159	1.0221
$\frac{n}{s-s_0}$ =	46.1	46.0	51.7

Отсюда (§ 21) получаем по данному $n=0.809$, что при $n=1$ $s=1.0159+0.191\cdot0.0218=$ *1.0201*, а по данному для $n=1.231$

имеем для $n=1$, $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ $s=1.0221-0.231\cdot 0.0216=$ *1.0171*, среднее $=$ $=$ *1.0186*, а по данным Кремерса должно ждать при $n=1$ $s=1.0205$, а потому из указанного разноречия, достигающего 0.0024 в величине уд. веса, следует или сомневаться в верности чисел Бейльштейна, или в приложимости гиперболической формулы к слабым растворам, или, наконец, усомниться в числах Кремерса. Мы останавливаемся, ради примера, на упомянутом сомнении потому, что подобные сомнения представляются на каждом шагу при исследовании зависимости уд. веса от состава, а почтенные имена обоих наблюдателей, Кремерса и Бейльштейна, не дают возможности прямо предпочесть числа одного наблюдателя числам другого. Применяем прежде всего основной способ испытания достоинства наблюдений, а именно их стройность, которая, как выше указано, у Кремерса оказалась ясною из сличения чисел между собою. Если взять неисправленные числа Бейльштейна, то для

$$c=1.8884 \qquad 2.6306 \qquad 4.0$$

получаем:

$$\frac{d-1}{c}=0.00699 \qquad 0.00700 \qquad 0.00625$$

Следовательно, для чисел Бейльштейна не видно общей однообразной правильности, а это возбуждает сомнение в их верности. Оно не уменьшается при сличении для данных Ф. Ф. Бейльштейна значений $\frac{n}{s-s_0}$, выше сего приведенных. Они нанесены на диаграмму § 21, и очевидно из нее, что различие наблюдений Кремерса и Бейльштейна относится к числу таких, для которых следует ясно установить, у которого из наблюдателей вкрались ошибки. Так как у каждого наблюдателя может войти систематическая погрешность в ряд его чисел, например, от неточности разновес или термометра, или весов, или от анализа и т. п., то одна правильность в изменении ряда цифр не может служить критерием в их верности, а потому числа Кремерса, до их проверки другими способами, должны считаться еще не окончательными. Если же окажется, что у других наблюдателей отрывочные

или систематические определения, произведенные в условиях, обещающих точность, согласны с Кремерсовыми, тогда только на них можно будет полагаться, тем более, что они обнимают собою почти всю шкалу растворимости поваренной соли. Так как эта глава назначается преимущественно для ознакомления с источниками и обработкою сырых данных наблюдений, то в ней и будут критически разобраны все, сколько-либо достоверные наблюдения над растворами поваренной соли, чтобы дать указание на то, какими способами мы извлекали из массы встречающихся наблюдений такие, которые достойны считаться наиболее вероятными и на которые потому можно опираться в исследовании. Поэтому мы еще возвратимся к числам Бейльштейна.

Гуго Шифф в 1858—1860 гг. поместил в «Анналах» Либиха (*107*, 293; *108*, 326; *109*, 325; *110*,67; *113*, 183, 349) ряд статей, касающихся зависимости между составом и уд. весом растворов многих веществ и, между прочим, поваренной соли, для которой (как и для многих других) сам он сделал новые определения. Цель Шиффа — определить по уд. весу растворов уд. вес растворенной соли — плохо достижима для солей именно потому, что в растворе, конечно, соль содержится в жидком уже виде, а ее обыкновенный вид в отдельности, при обыкновенной температуре — твердый, следовательно, в большинстве случаев нельзя проверить расчета с действительностию. Возможна проверка разве для солей, которых соединения с кристаллизационною водою легкоплавки. Примеры исследования Шиффа не отвечают правильным требованиям. Он прямо данные опыта, выразив состав процентами p, интерполирует по параболической формуле ($d = 1 + ap + bp^2 + cp^3$), считая уд. вес воды $= 1$, довольствуясь даже для такого раствора, как спирт в воде, иногда двумя членами ($d = 1 - 0.00128p - 0.0000076p^2$), тогда как мои исследования («О соединении спирта с водою», 1865 [стр. 207 наст. изд.]) над тем же предметом показывают, что не только члены до p^3, но даже до p^7 не выражают отношения состава к удельному весу сколько-либо удовлетворительно точно. Эти недостатки исследования Шиффа ясно видны в примере поваренной соли, потому

что для ее растворов он дает три раза параболические формулы. В первой своей статье (*107*, 305) Шифф выражает, на основании наблюдений Кремерса, плотность растворов поваренной соли так:

$$d = 1 + 0.00703p + 0.000018p^2 + 0.000000231p^3,$$

откуда выходит, что при $p = 100$, т. е. для самой соли, $d = 2.114$. Произведя сам новые определения, Шифф дает (*108*, 341) выражению вид

$$d = 1 + 0.006533p + 0.00005785p^2 - 0.0000006073p^3,$$

откуда выходит, что при $p = 100$ $d = 1.6245$. В томе 113, стр. 185 дается еще третья формула:

$$d = 1 + 0.006716p + 0.00003609p^2,$$

откуда при $p = 100$ $d = 2.0325$. В самых принципах исследования Шиффа, очевидно, имеется погрешность. Она состоит в том, что соль, например NaCl, растворяется только до насыщения, например до 30%, и если даже в достаточной, по роду погрешностей, точности параболическое уравнение удовлетворяет опытным данным, все-таки его нельзя употреблять вне пределов опыта, т. е. для эксполирования, особенно столь далекого, как при переходе от 30 к 100%, пока неизвестно, что закон естественный в самом деле отвечает параболе. А это именно и делает Шифф. Впрочем, в самом эксполировании видно стремление Шиффа отыскать естественный закон, убеждение в котором может составиться чрез эксполирование, т. е. чрез вывод следствия, в пространстве вне пределов наблюдения. В параболическом выражении, однако, нет никаких признаков простого естественного закона зависимости d от p. В самом деле, если допустим гиперболическую зависимость d от n, а она, как это видели выше, близка к действительности, то можно показать, что параболическое выражение зависимости d от p будет высшего порядка, даже в пределе точности уд. веса ± 0.001 (какой довольствуется Шифф в своем исследовании). Если $\frac{n}{s - s_0} = 43.99 + 0.98n$ (§ 21),

или общее $= 100A + Bn$, то, так как $n = \frac{100}{m}$ (обозначения те же, как в § 14), $\frac{1}{s - s_0} = Am + B$ или в частности $= 0.4399m + 0.98$, а так как (§ 14) $n = \frac{p}{100 - p} \cdot \frac{1800}{M}$, где M есть частичный вес $NaCl = 58.5$, то получаем:

$$\frac{p}{s - s_0} = A\frac{M}{18}100 + \left(B - A\frac{M}{18}\right)p = 142.97 - 0.45p,$$

или

$$\frac{p}{s - s_0} = a + bp,$$

где a и b суть два постоянных. Если мы определим отсюда s и разложим полученное выражение в строку по степеням $\frac{p}{a}$ (строка будет сходящаяся, потому что $\frac{p}{a}$ меньше единицы), то получим:

$$s = s_0 + \frac{p}{a} - b\left(\frac{p}{a}\right)^2 + b^2\left(\frac{p}{a}\right)^3 - b^3\left(\frac{p}{a}\right)^4 + \ldots$$

Так как $b = -0.45$ и $a = 142.97$, то член, содержащий p^3, даже при $p = 25\%$, будет не более, как 0.00098. Следовательно, если довольствоваться точностию ± 0.001, надо применить гиперболическое выражение с двумя постоянными, или параболическое с тремя. Но мы видели, что гиперболическое выражение (второго порядка) с двумя постоянными отвечает наблюдению даже с точностию ± 0.0002, а для выражения с этою степенью точности надо параболическое выражение уже четвертого или пятого порядка, т. е. с пятью или шестью постоянными. Отсюда логически верно заключать, что гиперболическое выражение проще и ближе к естественности, чем параболическое, и первое скорее допускает эксполирование, чем второе. Но как бы ни были пригодны гиперболическая или параболическая формулы для интерполирования, это не даст еще права применять их для эксполирования, потому что оно возможно только тогда, когда есть убеждение с разных сторон в том, что мы имеем дело не с простым применением геометрических начал к делу изучения природы, не с одним расчетом,

а с действительным законом природы, точным, хотя бы только и в первом приближении, каковы, например, законы Гей-Люссака, Мариотта, Ома и др. Вот этого-то убеждения Шифф вовсе не искал, а потому погрешал принципиально. Неправильно ставя свою задачу, немудрено, что Шифф не мог придти к убедительным выводам.

Ради решения своей задачи Шифф произвел много новых определений уд. веса растворов. Состав их он находил сперва для крепкого раствора, затем его разбавлял определенными количествами воды и, когда доходил до известного разжижения, вновь анализировал раствор и таким образом для каждого раствора имел двоякий (конечно, очень близкий друг к другу) состав: один, судя по анализу крепчайшего, другой — слабейшего раствора. Шифф, а за ним и мы даем, не входя в рассмотрение аналитических приемов, средний состав. Данные Шиффа (Lieb. Ann. *108*, 341) приводим сперва (d) без всяких поправок (по отношению к пустоте и к воде при 4°), а потом исправленные (s) во всех отношениях, затем дан состав, выраженный в n, т. е. числом паев NaCl на $100H^2O$.

$p =$	$d\frac{20^\circ}{20^\circ} =$	$n =$	$s\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	$\frac{n}{s - s_0} =$
26.46	1.2021	**11.071**	*1.1998*	54.9
17.64	1.1299	**6.469**	*1.1278*	49.9
11.76	1.0847	**4.101**	*1.0827*	48.6
8.82	1.0617	**2.976**	*1.0598*	48.3
5.88	1.0402	**1.922**	*1.0383*	48.1
2.94	1.0201	**0.932**	*1.0183*	46.6

Последний столбец дает числа, которые нанесены на диаграмме § 21 вместе с данными других наблюдателей. Неправильности в ходе наблюдений по чертежу становятся очевидными. Для сравнения, однако, рассчитываем еще и уд. веса для целых n, близких к наблюденным:

$n =$	**11**	6	4	**3**	2	1
$s\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	*1.1988*	*1.1196*	*1.0808*	*1.0603*	*1.0399*	*1.0198*
	+0.0004	—0.0010	+0.0010		+0.0021	

В последней строке указана разность данных Кремерса и Шиффа. Разность чисел для крепких растворов отвечает еще сумме наибольших возможных погрешностей обоих наблюдателей, но для $n=2$ разность чересчур велика. Для слабых растворов числа Шиффа близки к данным Бейльштейна.

§ 23. В упоминавшемся не раз (§ 19) сочинении Герлаха (1859) приведены следующие данные прямых определений, сделанных для растворов, содержащих *ровно* 5, 10, 15, 20 и 25% NaCl. Уд. веса d даны для 15°, относя к воде тоже при 15°. Они затем исправлены на взвешивание в воздухе и отнесены к $\frac{20^\circ}{4^\circ}$:

$p=5$	$d\frac{15^\circ}{15^\circ}=1.03624$	$n=$ **1.619**	$S\frac{15^\circ}{4^\circ}=1.03536$	$s\frac{20^\circ}{4^\circ}=$ *1.0341*
10	1.07335	**3.419**	1.07244	*1.0708*
15	1.11146	**5.429**	1.11051	*1.1085*
20	1.15107	**7.692**	1.15009	*1.1478*
25	1.19228	**10.256**	1.19107	*1.1885*

В последнем столбце даны уд. веса только с четырьмя десятичными, потому что в верности и даже в надежности пятой десятичной нет никакой уверенности по роду исследования, как видел сам Герлах (стр. 2 его сочинения). Цифры пятого столбца получены из цифр предшествующего столбца чрез вычитание $5kS_0$, потому что разница температур $=5^\circ$, а на 1° уд. вес изменяется на kS_0. Что касается k, то оно должно быть взято при 17.5°, потому что это есть средняя температура между 15 и 20°, и потому из k для 0° и k для 20°, определяемых по таблице значений k (§ 20), находится k для 17.5°. Так, находим, что при $n=10$ искомое $10000k=4.3$; для $n=8$ $(m=12.5)$ $k=4.0$; для $n=4$ $k=3.3$; для $n=2$ $k=2.7$; для $n=1$ $k=2.2$; для $n=0$ $k=1.7$, всё при 17.5°. А отсюда легко найти k, отвечающее n Герлаха. Так, например, для $n=1.6$ $10000k=2.5$, следовательно, поправка $=5\cdot 0.00025\cdot 1.03=0.00129$, а потому, если при 15° уд. вес $=1.03536$, то при 20° он $=1.03407$. Найдя s, теперь легко уже по значению $\frac{ds}{dn}$ определить, по данным Герлаха:

$n =$	2	3	5	8	10
$s\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	*1.0421*	*1.0625*	*1.1007*	*1.1529*	*1.1846*
$\frac{n}{s - s_0} =$	45.66	46.73	48.83	51.75	53.67

Цифры последней строки, нанесенные на диаграмае § 21, показывают большую стройность чисел Герлаха и их чрезвычайную близость к выводу из данных Кремерса. Но заметим, что числа этого последнего даны за несколько лет ранее, чем числа Герлаха, что Герлах, не описывая, как этого достигал, составлял растворы определенного процентного состава 5, 10% и т. д., а при этом легче могут вкрасться некоторые погрешности, каких нет повода ждать у Кремерса.

Рассматривая расширение (§ 19), мы уже привели результаты, полученные Мариньяком в 1870 г. для растворов поваренной соли, а потому здесь даем прямо уд. веса при 20°, исправленные самим автором во всех отношениях:

$m =$	12.5	25	50	100	200
$n =$	8	4	2	1	0.5
$s\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	*1.15292*	*1.08207*	*1.04227*	*1.02069*	*1.00965*

Как и другие, данные эти нанесены на диаграмму в виде:

$$\frac{n}{s - s_0} = 51.73 \quad 47.73 \quad 45.44 \quad 44.58 \quad 43.90$$

Для крепких растворов числа Кремерса и Герлаха сходятся в пределе возможных погрешностей с данными Мариньяка. В слабых же растворах замечается опять, хотя малая, но постоянная разность, однако совершенно в иную сторону, чем у Бейльштейна или Шиффа. Так, для $n = 1$ из данных Кремерса надо ждать $s = 1.0205$, по Бейльштейну в среднем 1.0186, по Шиффу 1.0198, а по Мариньяку 1.0207. Вся обстановка определений Мариньяка заставляет доверять его числам в большей мере, чем данным Бейльштейна или Шиффа, и только одно обстоятельство возбуждает некоторое сомнение: Мариньяк составлял растворы, содер-

жащие определенные количества паев NaCl и H^2O, а это сопряжено с возможностию погрешности в составе. То же замечается у Томсена, Бендера и Николя, доставивших ряд определений, подобных Мариньяку.

Томсен единовременно с Мариньяком в 1870 г. (см. Ber. и Pogg. *Ann.*, *142*, 1871) исследовал теплоемкость и плотность многих растворов и между ними NaCl. Его данные, взятые из его «Thermochemische Untersuchungen» (Bd. I, 1882, стр. 48), даны для температуры («около», как он сам говорит, стр. 46) 18° и отнесены к воде 18°, на воздушное взвешивание, по всей вероятности, не исправлены. Состав выражен формулою $NaCl + mH^2O$. Сырые числа даны в первом и втором столбцах, в следующих исправлены по отношению к $\frac{20^\circ}{4^\circ}$.

$m =$	$s\frac{18^\circ}{18^\circ} =$	$n =$	$s\frac{20^\circ}{4^\circ} =$
10	1.1872	10	1.1844
20	1.1033	5	1.1009
30	1.0719	3.33	1.0697
50	1.0444	2	1.0426
100	1.0234	1	1.0215
200	1.0118	0.5	1.0101

Поэтому имеем из данных Томсена:

$n =$	0.5	1	2	3	5	10
$s\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	*1.0101*	*1.0215*	*1.0426*	*1.0631*	*1.1009*	*1.1844*

Данные Томсена для малых концентраций не только выше кремерсовых, но выше, чем у Мариньяка, так что по отношению к этим числам наблюдения Томсена еще более увеличивают сомнение, а не уменьшают его.

§ 24. Николь в 1881—1883 гг. дал в «Proceedings of the Royal Society of Edinburgh» (823, 1881—1882), в «Journal of the Chemical Society» (март, 1883) и в «Philosophical Magazine» (122 и 129, 1883) ряд определений плотностей растворов NaCl. Они внесены в двух первых столбцах, а в следующих приведены

к $\frac{20^\circ}{4^\circ}$, считая (как надо думать), что поправка на взвешивание в воздухе сделана уже самим автором:

$p = 20.95$	$d\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.15711$	$n = 8.15$	$s\frac{20^\circ}{4^\circ} = $ *1.1551*
14.44	1.10664	5.19	*1.1047*
7.40	1.05339	2.46	*1.0516*

$n = 1$	$d\frac{20^\circ}{20^\circ} =$ 1.02238
5	(2) 1.10277
0.5	(5) 1.01145
1	(3) 1.02255
2	(3) 1.04393
4	(6) 1.08408
5	1.10276
5	1.10292
2.5	1.05426
2	1.04396
1	1.02259

Взято среднее из них и получено:

$n =$	$s\frac{20^\circ}{4^\circ} =$
0.5	*1.0097*
1	*1.0208*
2	*1.0421*
2.5	*1.0524*
4	*1.0822*
5	*1.1008*

В последнем столбце даны средние, исправленные s, принимая во внимание число наблюдений, данное в скобках пред уд. весом, если он сам есть среднее из нескольких данных. В выводе уд. веса даны с четырьмя десятичными, потому что в четвертой уже есть погрешность, как видно из данных разновременных определений. Приводя первые три данные на основании $\frac{ds}{dn}$ к $n = 8$, 5 и 2 и приняв опять во внимание число наблюдений, имеем из данных Николя:

$n =$	0.5	1	2	4	5	8
$s\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	*1.0097*	*1.0208*	*1.0421*	*1.0822*	*1.1008*	*1.1526*
$\frac{n}{s - s_0} =$	43.87	44.44	45.66	47.68	49.27	51.85

Из сравнения по диаграмме § 21 очевидно, что наблюдения Николя дали числа, очень близкие к Кремерсу, Герлаху и Мариньяку.

Бендер (Wied. Ann., *20*, 560, 1883) дает для $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ уд. веса растворов NaCl и выражает состав числом q' граммовых частиц, содержащихся в литре, т. е. в 1000 s граммов раствора. Бендер дает числа, исправленные во всех отношениях, для 15° (они приведены в двух первых столбцах), из них он выводит зависимость s от q', а именно:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.001020 + 0.039651q' - 0.000429q'^2$$

Это выражение, очевидно, неудовлетворительно во всех отношениях, потому что при $q' = 0$, т. е. для воды, $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 0.99915$, а не 1.00102, как дает равенство.

q'	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	n	$s\frac{20^\circ}{4^\circ}$
1	1.0401	**1.834**	*1.0387*
2	1.0788	**3.743**	*1.0771*
3	1.1164	**5.739**	*1.1143*
4	1.1522	**7.841**	*1.1499*
5	1.1888	**10.041**	*1.1862*

Для получения n из q' по § 14 имеем $n = \frac{q'30.77}{17.094s - q'}$. По этим данным Бендера, пользуясь значениями $\frac{ds}{dn}$ (§ 21), получаем:

$n =$	**2**	**4**	**6**	**8**	**10**
$s\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	*1.0422*	*1.0821*	*1.1189*	*1.1525*	*1.1856*
$\frac{n}{s - s_0} =$	45.67	47.73	49.75	51.83	53.34

Для малых концентраций числа Бендера очень сходны (см. диаграмму § 21) с числами Мариньяка; с числами Николя также сходство разительно, а потому числа этих последних приобретают особое значение.

Из систематических данных о плотностях растворов NaCl разных крепостей нам остается еще сказать о наблюдениях Ф. Кольрауша и Гротриана (Pogg. Ann., *154*, 215, 1875). Они составляют начало длинного ряда исследований этих ученых касательно электропроводности растворов, причем надо было знать плотность растворов и их составов.[1] Состав выражен процентами, а уд. веса исправлены во всех отношениях, т. е. на отношение к пустоте и к воде при 4°, но даны при разных температурах, которые и обозначены при уд. весе. По этим данным рассчитываем n и s по способам, выше сего упомянутым.

$p=$ 4.97	$t=17.3°$	$s\frac{t°}{4°}=1.0345$	$n=1.609$	$s\frac{20°}{4°}=$ *1.0338*
9.81	16.2	1.0699	3.347	*1.0687*
15.00	16.9	1.1091	5.428	*1.0979*
19.80	16.9	1.1466	7.674	*1.1452*
23.86	17.5	1.1792	9.637	*1.1779*

Отсюда, по данным Кольрауша и Гротриана, находим:

$n=$	2	3	5	8	10
$s\frac{20°}{4°}=$	*1.0419*	*1.0618*	*1.0901*	*1.1506*	*1.1835*

Отступления от согласных между собою данных Кремерса, Мариньяка и Николя здесь так значительны, что надо подозревать какую-либо неверность в анализе, без чего нельзя объяснить, например, то, что здесь для $n=8$ получено число 1.1506, тогда как Мариньяк, Николь, Герлах и Бендер дают 1.1526—1.1529. На основании этого разбираемые данные далее я считаю невозможным принимать в соображение при выводе вероятнейших плотностей. При этом считаю уместным поставить на вид, что исследования Кольрауша и Гротриана, как и Бейльштейна, имея предметом другие свойства растворов, нуждались в плотностях и составе только как в побочных данных, а потому если бы существовали достоверные выводы, какие мне и желательно доста-

[1] Анализирован один крепкий раствор, прочие — синтезом.

вить, они, по всей вероятности, и не были бы сделаны. Доныне разбор данных и выбор из них достоверных требуют столько труда и времени, что выгоднее сделать новые наблюдения. Но, вводя новые ряды чисел, подобные, как бы случайные, наблюдения не только не дают ничего нового, а лишь запутывают отыскание действительности. До тех пор, пока из массы наблюдений не будут исключены ясною критическою оценкою негодные к выводу данные, нельзя надеяться добраться до действительности, и я, разбирая подробно пример поваренной соли, имею целью именно показать, чем приходилось мне руководствоваться, устраняя одни и оставляя другие данные.

§ 25. Предшествующие данные показывают, что при средних концентрациях лучшие наблюдатели весьма согласны между собою, а именно редко разноречия превышают в уд. весе возможную погрешность ± 0.0003. Но этого, как мы видели, нельзя сказать о растворах малой и наибольшей крепости, а потому я остановлюсь теперь на тех данных, которые даны другими наблюдателями именно для таких концентраций, хотя бы это и были отрывочные наблюдения.

Педж и Кейтлей в 1872 г. сообщили (J. Chem. Soc., 566—570) свои наблюдения над насыщенными растворами нескольких солей, встречающихся на заводе, переделывающем чилийскую селитру $NaNO^3$ в обыкновенную KNO^3. Они заметили, что, насыщая при 15.6° воду поваренною солью, получается раствор, содержащий на 100 [40] воды 36.76 NaCl и имеющий плотность при $\frac{15.6^\circ}{15.6^\circ}$ от 1.20419 до 1.20403, в среднем 1.20411. Если же воду насыщать при 100° поваренною солью, то после охлаждения до 15.6° получается раствор, содержащий 36.26 NaCl на 100 воды и имеющий плотность в среднем 1.20920 при $\frac{15.6^\circ}{15.6^\circ}$. Не останавливаясь на самом по себе наблюдении Педжа и Кейтлея,[1] возьмем их числа для

---

[1] Разница, быть может, зависит от содержания посторонних солей или воздуха и CO^2 в обыкновенной воде, предполагая, что они удалены при 100°. Гораздо вероятнее, однако, что здесь имеется явление временного пересыщения раствора.

нашей цели. Они дают, предполагая, что поправка на пустоту не была сделана:

$c = 35.76$	$d\frac{15.6^\circ}{15.6^\circ} = 1.20411$	$n = 11.003$	$s\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.20040$
36.26	1.20920	11.157	1.20548

Отсюда, пользуясь (§ 21) значениями $\frac{ds}{dn}$, имеем для $n = 11$ из первого данного уд. вес 1.20036, из второго 1.20319. Но последнее, отвечая ненадежному и невыясненному отношению, не заслуживает пока особого внимания, первое же число хотя и меньше второго, все же гораздо больше числа Кремерса 1.1994. Герлах для насыщенного раствора дает при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ плотность 1.20433 и выводит содержание $p = 26.395$, а потому $c = 35.86$. Мишель и Крафт (§ 4) дают для насыщенного раствора плотность при $\frac{15^\circ}{15^\circ} = 1.20715$. Отсюда видно, что вопрос об уд. весе насыщенного раствора остается, до новых определений, нерешенным, а потому данное для $n = 11$ должно считать не установленным с достаточною прочностию.

За последнее время Андрее (J. pr. Ch., *30*, 305, 1884) вновь исследовал насыщенные растворы поваренной соли. Средний вывод его определений ниже сего приведен; но я над ним не считаю надобным останавливаться, особенно потому, что исследование явлений насыщения не входит в предмет этого исследования,[1] а также по той причине, что в определении уд. веса я не нашел достаточно полных указаний условий опыта. Из данных Андрее следует, однако, что при 20° насыщенный раствор содержал 26.37% соли ($n = 11.02$, $m = 9.07$, $c = 35.83$) и имел уд. вес при $\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.2003$, а по Герлаху при 15° $p = 26.395$, и уд. вес этого раствора, насыщенного при 15°, при $\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.20433 - 0.00102 - 0.00213 =$

[1] Заслуживая, конечно, большего внимания для теории растворов.

$= 1.2012$, что довольно далеко от данного Андрее, а потому его числа не устраняют разноречий.

Температура насыщения $t°$	Уд. вес при $\frac{t°}{4°}$ (Андрее)	На 58.51 ч. соли воды	Температура насыщения $t°$	Уд. вес при $\frac{t°}{4°}$ (Андрее)	На 58.51 ч. соли воды
15°	1.20251	163.62	50°	1.18753	159.56
20	1.20034	163.32	60	1.18333	157.88
30	1.19602	162.39	70	1.17918	155.98
40	1.19176	161.09	80	1.17506	153.98

Фавр и Вальсон (C. r., *77*, 802 и 907, 1873) произвели целый ряд определений для соляных растворов, составленных из 1000 г воды и граммового эквивалента солей. Так, для раствора, содержащего 58.5 г NaCl на 1000 г воды, они дают плотность 1.0396. Температура не указана, но так как для других хлористых металлов она дана в 15°, то можно думать, что и данная плотность относится к $\frac{15°}{15°}$. Предполагая далее (опять нет указания), что на взвешивание в воздухе поправка не сделана, получается уд. вес при $\frac{20°}{4°} = 1.0373$, а $n = 1.800$, откуда при $n = 2$ получается s $\frac{20°}{4°} = 1.0415$. Число это, будучи ниже чисел Кремерса, Герлаха, Мариньяка, Томсена, Николя и Бендера, все же выше числа, данного Шиффом, а потому ничего не прибавляет к разъяснению сомнений, касающихся слабых растворов поваренной соли, тем более, что условия опыта не достаточно указаны.

Оствальд, ныне профессор Рижского политехнического института (Pogg. Ann., Ergänzungsband VIII, 154, 1876), описывает, что имел раствор едкого натра состава $Na^2O + 102.5H^2O$. В 1000 объемах или 1040.51 г этого раствора содержалось, судя по формуле, столько металлического натрия, что из него получается 63.872 г NaCl. Затем Оствальд приготовил такой раствор HCl, который насыщал в точности равный объем упомянутого раствора едкого натра и имел плотность 1.01653. Следовательно, 1000 объемов соляной кислоты весили 1016.53 г, а после смешения равных объемов получилось 2057.04 г раствора поваренной соли,

содержащего, очевидно, столько же натрия, сколько было во взятом едком натре, т. е. 63.872 г NaCl, а потому состав полученного раствора был $NaCl + 101.4H^2O$, а уд. вес раствора, по определению Оствальда, был при $\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.01931$, что дает, считая, что поправки на взвешивание в воздухе не было, $s\frac{20^\circ}{4^\circ} = \mathit{1.01752}$, при $n = \frac{100}{101.4} = 0.986$. Эти числа дают $s\frac{20^\circ}{4^\circ} = \mathit{1.0178}$ при $n = 1$. Этот уд. вес настолько ниже, чем у Мариньяка, Томсена, Николя и даже Шиффа, что в сложных определениях Оствальда должно предполагать где-либо довольно значительную погрешность или неполную чистоту едкого натра. Допустив даже, как кажется на первый раз, что состав полученного раствора был $NaCl + 102.5H^2O$, получим, при $n = 1$ $s\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.0181$, все же чересчур низкий уд. вес.

Продолжая в 1877 г. свои объемно-химические исследования, Оствальд (J. pr. Ch., *16*, 385) дает объем одной весовой части раствора NaCl, или $\frac{1}{d} = 0.979553$ или $d\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.02087$, когда в 1000 г раствора содержится полчастицы или 29.25 г NaCl. Этот состав отвечает $n = 0.933$, а указанный уд. вес, исправленный уже на пустоту, дает $s\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.0191$, а потому для $n = 1$ это наблюдение Оствальда дает число $s\frac{20^\circ}{4^\circ} = \mathbf{\mathit{1.0206}}$, уже близкое к данным других лучших наблюдателей, а потому его мы примем при выводе во внимание.

Тот же Оствальд в 1878 г. вновь исследовал объемные изменения, отвечающие насыщению кислот щелочами (J. pr. Ch., 18, 328). Раствор едкого натра содержал граммовую частицу в 1000 г раствора, т. е. 4°/₀ NaOH, и имел $d\frac{20^\circ}{20^\circ} = \frac{1}{0.956632} = 1.04533$. Раствор HCl содержал также граммовую частицу на 1000 г или 3.65°/₀, а его плотность была при $\frac{20^\circ}{20^\circ} = \frac{1}{0.982405} = 1.01791$. Для насыщения 100 г раствора едкого натра, очевидно, пошло 100 г

раствора соляной кислоты и получился раствор, содержащий 2.925% NaCl, $n = 0.933$, а плотность при $\frac{20^\circ}{20^\circ} = \frac{1}{0.979137} = 1.02131$ или $s\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = \mathit{1.01954}$. Отсюда при $n = 1$ $s\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = \mathit{1.0210}$. Среднее из двух последних определений Оствальда дает $s\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = \mathit{1.0208}$ при $n = 1$, что почти тождественно с данными Мариньяка и Николя.

Из достоверных наблюдений над слабыми растворами поваренной соли нам остается сказать еще о данных Розетти,[1] которые суть:

$p =$	0.5	1	2	3	4	6
$d\,\frac{0^\circ}{0^\circ} =$	1.003925	1.007634	1.015366	1.023530	1.030669	1.045975

Вероятно автор сделал уже поправку на взвешивание в воздухе, а потому делаем сперва перевод на отношение к воде при наибольшей плотности, а состав выражаем в числе паев n NaCl на 100 H^2O:

$n =$	0.155	0.311	0.628	0.952	1.282	1.964
$s\,\frac{0^\circ}{4^\circ} =$	1.00380	1.00750	1.01524	1.02340	1.03054	1.04584
$\frac{n}{s - s_0} =$	39.4	40.7	40.9	40.4	41.8	42.7

Для уд. весов даем только пять цифр, потому что и в пятой, вероятно, уже есть погрешность, а величины последней строки получены, считая уд. вес воды при 0° $s = 0.99987$. Приведенные числа содержат некоторые неправильности, которые сглаживаются, допустив, что

$$\frac{n}{s - s_0} = 39.5 + 1.6n. \qquad \text{(a)}$$

Вычисляя по этой формуле уд. веса, получаем наибольшее уклонение для $n = 0.952$, потому что вычисленное по (a) значе-

[1] По особой случайности приводимые числа взяты мною не прямо из оригинала, как я это делаю всюду, где особо не указываю, а из Gmelin—Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, *1*, (1), 426, 1877.

ние $= 1.02309$, а наблюденное 1.02340. Однако и здесь разность мало превосходит возможную обычную погрешность ± 0.0003. Для крайних же значений n отступления ничтожно малы. Так, для $n = 1.964$ формула (а) дает $s = 1.04597$, так что разность от опыта не более 0.00013. Для $n = 0.155$ формула дает $s = 1.00377$, т. е. отступает от наблюдения только на 0.00003. Следовательно, равенство (а) можно считать выражением данных Розетти для 0°. Из формулы (а) следует, что:

$n =$	0.5	1	2
$s\frac{0^\circ}{4^\circ} =$	1.01228	1.02422	1.04671

Теперь нам должно узнать изменение уд. веса при переходе от 0 к 20° при данных значениях n. Но здесь влияние температуры значительно, а величины k быстро меняются как с t, так и с n, а потому необходимо сделать особый расчет. Для него воспользуемся данными самого Розетти, который показал, что для вышенаписанных концентраций, т. е. для:

$n =$	0.155	0.311	0.628	0.952	1.282	1.964
$t_1 =$	+3.00°	+1.77°	−0.50°	−3.24°	−5.63°	−11.04°

где t_1 есть температура наибольшей плотности. Так как при $n = 0$, т. е. для воды, $t_1 = 4.0°$, то

$\frac{t_1 - 4}{n} =$	−6.45	−7.17	−7.29	−7.60	−7.51	−7.67

Эти числа достаточно хорошо выражаются равенством

$$\frac{t_1 - 4}{n} = -6.9 - 0.4n. \qquad (б)$$

Вычисленные значения очень близки к действительным, даже при $n = 0.155$, потому что (б) дает $t_1 = +2.92$, вместо $+3.0$, а при $n = 1.964$ получается по (б) $t_1 = -11.10°$, а наблюдение дает −11.04°. Следовательно, уравнение (б) дает те температуры, соответственные n, при которых определитель расширения $= 0$, потому что при $k = 0$ плотность будет наибольшая, так как производная

от выражения плотности по t или $\frac{ds}{dt}$ при наибольшей плотности $= 0$, а так как эта производная $= -S_0 k$, то тогда и $k = 0$. Отсюда находим, что $k = 0$ для

$n =$	0.5	1	2
при $t_1 =$	$+0.45°$	$-3.30°$	$-11.40°$

Теперь мы имеем для $n = 2$ (§ 20):

$t =$	$-11.04°$	$0°$	$20°$
$10000k =$	0	1.42	2.95

$$10000k = 1.42 + 0.1071t - 0.001532t^2.$$

А мы знаем, что $\frac{ds}{dt} = -kS_0$, а S_0 для $n = 2$ равно 1.04671, следовательно, подставляя и интегрируя, получаем:

$$S = 1.04671\left(1 - \frac{1.42t + 0.05355t^2 - 0.000511t^3}{10000}\right).$$

Отсюда при $t = 20°$ значение $s\frac{20°}{4°} = 1.04192$. Это число тождественно с данными Кремерса и близко к данным Николя, Бендера и Мариньяка. Точно так же имеем для $n = 1$:

$t =$	$-3.3°$	$0°$	$20°$
$10000k =$	0	0.57	2.50

Откуда $10000k = 0.57 + 0.162t - 0.00328t^2$,

$$S = 1.02422\left(1 - \frac{0.57t + 0.081t^2 - 0.00109t^3}{10000}\right).$$

А отсюда для $n = 1$ при $t = 20°$, значение $s\frac{20°}{4°} = 1.02064$.

Данные Мариньяка (§ 19) для $m = 200$ или $n = 0.5$ прямо дают разность уд. веса при 0 и $20° = 0.00246$, а потому по данным Розетти при $n = 0.5$ $s\frac{20°}{4°} = 1.01228 - 0.00246 = 1.00982$. Числа

Николя и Мариньяка весьма близки к этому. Итак, данные Розетти сводятся к следующему выводу:

$n =$	0.5	1	2
$s\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	*1.0098*	*1.0206*	*1.0419*
$\frac{n}{s - s_0} =$	43.48	44.84	45.87

§ **26.** Теперь, когда мы познакомились с важнейшими данными для растворов поваренной соли и сделали возможным их сравнение, мы можем приступить к выводу средних из собранных чисел. Прежде всего сопоставим вместе рассмотренные наблюдения, сколько-либо удовлетворительные,[1] относя удельные веса к $\frac{20^\circ}{4^\circ}$, а состав выражая формулою $nNaCl + H^2O$:

	$n =$ 0.5	1	2	4	6	8	10	11
Кремерс	—	—	1.0419	1.0816	1.1186	—	—	1.1994
Бейльштейн . .	**1.0091**	**1.0186**	—	—	—	—	—	—
Шифф	—	**1.0198**	**1.0399**	**1.0808**	**1.1196**	—	—	1.1988
Герлах	—	—	1.0421	—	—	1.1529	1.1846	—
Мариньяк	1.0097	1.0207	1.0423	1.0821	—	1.1529	—	—
Томсен	**1.0101**	**1.0215**	**1.0426**	—	—	—	**1.1844**	—
Николь	1.0097	1.0208	1.0421	1.0822	—	1.1526	—	—
Бендер	—	—	1.0422	1.0821	1.1189	1.1525	1.1856	—
Педж и Кейтлей	—	—	—	—	—	—	—	1.2004
Оствальд	—	1.0208	—	—	—	—	—	—
Розетти	1.0098	1.0206	1.0419	—	—	—	—	—

Те из наблюдений, которые, судя по вышеуказанному, оказываются или недостаточно точно описанными, или вообще мало надежными, напечатаны особым шрифтом [41] и не приняты далее для вывода. Сюда относятся числа Бейльштейна, которые ниже всех других, числа Томсена, которые выше других до $n = 2$, и числа Шиффа для низших n, потому что они вообще идут неправильно и в большинстве случаев ниже прочих. Из остальных чи-

[1] Мы не приводим, однако, таких данных, как фон Наумана или Кольрауша и Гротриана, или Мишеля и Крафта и т. п., потому что есть масса наблюдений, несомненно лучшего качества.

сел, вообще между собою согласных, берем среднее, которое и составляет цель наших разысканий. Среднее брать из таких, как вышеуказанные, наблюдений законно не только потому, что нет особых критериев для предпочтения одних чисел другими, не только потому, что разноречия редко превышают предел возможных ошибок точных наблюдений (а нормальных еще нет), но и потому, что в среднем сглаживаются особенности отдельных наблюдателей,[1] а также и потому, что цель вывода этих средних состоит в их дальнейшей обработке, которая должна окончательно сгладить индивидуальные неточности отдельных наблюдений. Эти средние суть:

n	$s\frac{20^\circ}{4^\circ}$	$\frac{n}{s-s_0}$	n	$s\frac{20^\circ}{4^\circ}$	$\frac{n}{s-s_0}$
0.5	*1.0097*	43.86	6	*1.1188*	49.79
1	*1.0207*	44.64	8	*1.1527*	51.81
2	*1.0421*	45.66	10	*1.1851*	53.53
4	*1.0820*	47.79	11	*1.1995*	54.72

§ **27.** Этот средний результат лучших наблюдений, сделанных до сих пор для растворов поваренной соли, содержит, однако, еще некоторую погрешность в удельном весе. Она, вероятно, не превосходит в среднем ± 0.0002, но весьма неодинакова для отдельных чисел, например для $n = 10$ и 11 она, конечно, больше, чем для $n = 1$ или 2. По этой причине способ наименьших квадратов, основанный на том допущении, что вероятные погрешности всех опытных данных одни и те же, здесь мало применим. А между тем, если бы найти общее выражение всем числам в пределе вероятных погрешностей наблюдений, то чрез то можно было бы сгладить отступления от действительности, еще встречающиеся в средних числах. Легко показать, что параболическое выражение может доставить этот результат только при значительной степени от n. Возьмем для этого уд. веса при равных расстояниях n и выпишем соответственные разности Δ_1, $\Delta_2, \ldots$ Если бы, например, вторые разности были одинаковы в пределе

[1] Так, числа Кремерса ниже чисел Мариньяка.

возможных ошибок ± 0.0002, то было бы достаточно второй степени n для зависимости s от n, и Δ_2 была бы величиною почти постоянною. Прилагаемое сопоставление показывает, что этого не достигаем даже при Δ_3.

$n =$	0		2		4		6		8		10
$s =$	0.9983		1.0421		1.0820		1.1188		1.1527		1.1851
$10000\,\Delta_1 =$		438		399		368		339		324	
$10000\,\Delta_2 =$			−39		−31		−29		−15		
$10000\,\Delta_3 =$				8		2		14			

Следовательно, только парабола высокого (третьего) порядка может удовлетворить пределу точности наблюдений. Подобное же заключение выведено было мною для спиртовых растворов. Если вместо s возьмем $\frac{1}{s}$, т. е. объемы, отвечающие единице веса, то получаем такой же результат. То же самое относится до удельных объемов, т. е. частных из веса, соответствующего формуле, на уд. вес:[1]

---

[1] Удельные объемы $\frac{P}{s}$ суть:

$n =$	0		2		4		6		8		10
$\frac{P}{s} =$	1803.1		1839.5		1879.6		1922.6		1967.4		2014.0
$\Delta_1 =$		36.4		40.1		43.0		44.8		44.6	

Эти первые разности отвечают объему двух частиц соли в растворе, если счесть объем воды неизменным. Отметим повторяющийся факт, для слабых растворов, приближения объема частицы растворенной соли к объему частицы растворяющей воды. Данные первые разности нашей таблицы отвечают объему двух частиц соли, а потому при

n	1	3	5	7	9
объем NaCl в растворе	18.2	20.1	21.5	22.4	23.3

Объем частицы воды 18.03, а соли (считая уд. вес 2.16) 27.1. Следовательно, объем соли в растворе как бы возрастает по мере концентрации от объема частицы воды до объема в отдельности взятой соли. При взгляде на это невольно рождается гипотеза о природе растворов, но мы воздерживаемся от нее, считая наиболее важным первоначально собрать и обработать фактический материал. Лишь с его совокупностию, по моему мнению, возможна выра-

На основании этого очевидно, что параболические выражения не представляют простоты, а потому я не стану применять этих выражений для расчета совокупности данных, полученных для растворов. Проще дело представляется, когда допустим гиперболическую зависимость s от m, причем асимптотою является уд. вес воды s_0:

$$s = s_0 + \frac{100}{Am + B \cdot 100},$$

потому что при $m = \infty$ уд. вес становится $= s_0$. Очевидно, что другая асимптота, если A и B положительные, будет отвечать отрицательному m, а именно тому, при котором $Am + 100B = 0$. Если вместо m подставим n $\left(\text{по равенству } n = \frac{100}{m}\right)$, то гиперболическое выражение примет вид: $s = \frac{s_0 + n}{A + Bn}$. У этой гиперболы одна асимптота отвечает $n = \infty$ и имеет ординату $s = s_0 + \frac{1}{B}$, т. е. уд. вес растворенного в воде тела, а другая асимптота опять соответствует такому, невозможному в действительности, отрицательному значению n (если A и B положительны), при котором $A + Bn = 0$. Для поваренной соли мы испытаем применимость гиперболического выражения и затем остановимся над его значением в истории и теории предмета.

§ 28. Для испытания гиперболическое выражение удобнее всего представить в виде

$$\frac{n}{s - s_0} = A + Bn,$$

потому что величины $\frac{n}{s - s_0}$ найдутся из опыта: они и даны в последнем столбце предшествующей таблицы (§ 26), они должны,

ботка сколько-либо достоверной гипотезы о растворах, природа которых не может быть понятою с теми статическими представлениями, какие еще господствуют в химии; здесь необходима динамическая гипотеза, подобная прилагаемой для газов, ибо растворенное тело так же рассеяно в растворителе, как газ в пространстве, и для понимания диффузии и насыщения — двух основных качеств растворения — нельзя избежать допущения движения в массе, на вид покоящейся, необходимо признать подвижное равновесие там, где принимают лишь статическое.

если справедливо гиперболическое выражение, представлять прямую линию. Для наглядности в § 21 приведена диаграмма, в которой абсциссы суть n, а ординаты $\frac{n}{s-s_0}$. Точки средних данных действительно располагаются почти по прямой, и теперь остается убедиться, достаточно ли, в пределах точности опыта, удовлетвориться прямою. Для нахождения постоянных A и B здесь опять не следует применять способ наименьших квадратов, потому что сами s определены не с одинаковою точностию, а потому значения $\frac{n}{s-s_0}$ при разных n, будут не одинаково точно определены: при малых n и близ насыщения ($n=11$) с меньшею точностию, чем при средних. Сверх того, если при $n=1$ увеличим уд. вес на $+0.003$, то для $\frac{n}{s-s_0}$ вместо 44.64 получим 44.05, а если при $n=10$ также уд. вес увеличим на $+0.0003$, то вместо 53.53 получим 53.36, т. е. в первом случае изменение $=0.59$, а во втором только 0.17. А потому для получения вероятнейших A и B я поступаю следующим образом. Два крайних данных, для $n=0.5$ и $n=11$, совершенно исключаются, как малонадежные; остальные шесть определений $\frac{n}{s-s_0}$ предшествующей таблицы (§ 26) разделены на две части, по три в каждой, и для каждой части найдены среднее значение n и средние $\frac{n}{s-s_0}$. Очевидно, что если справедливо прямолинейное выражение, прием будет верен в принципе. Так, получено:

$$n = 2.333 \qquad 8$$

$$\frac{n}{s-s_0} = 46.03 \qquad 51.71$$

Эти числа удовлетворяют равенству

$$\frac{n}{s-s_0} = 43.69 + 1.002n.$$

Наибольшее отступление от опыта получаем для $n=10$, потому что тогда по формуле $s=1.1845$, а среднее, полученное из данных Бендера и Герлаха $=1.1851$, но если взять среднее из определе-

ний Герлаха и Томсена, то получится именно 1.1845. По этой же формуле для $n = 8$ вычисляется уд. вес 1.1530, а он, по всей вероятности, выше действительного, потому что у всех наблюдателей получено меньшее число и весьма невероятно, чтобы все они сделали погрешность в одну сторону. Данное для $n = 10$ увеличило вывод для всех n, к нему близких, а потому, видя, что оно велико (т. е. число Бендера для $n = 10$ исключается), мы ставим на его место 1.1845 (Томсен, Герлах), и тогда получаем основные данные для

$$n = 2.333 \qquad 8$$

$$\frac{n}{s - s_0} = 46.03 \qquad 51.77 \tag{I}$$

$$\frac{n}{s - s_0} = 43.666 + 1.013n.$$

n	Уд. вес по опыту	Уд. вес. по формуле	Разность [42] / 10000	n	Уд. вес по опыту	Уд. вес по формуле	Разность / 10000
0.5	1.0097	1.0096	+1	6	1.1188	1.1188	0
1	1.0207	1.0207	0	8	1.1527	1.1528	—1
2	1.0421	1.0421	0	10	1.1845	1.1842	+3
4	1.0820	1.0821	—1	11	1.1995	1.1990	+5

Для всех данных, кроме двух последних, формула дает уд. веса, наилучшим образом согласные со средним выводом. Только для $n = 10$ и $n = 11$ получились довольно значительные разности. Для $n = 11$ полученное число находится, однако, в пределе чисел, выводимых из определений Педжа и Кейтлея, Шиффа и Кремерса, но для $n = 10$ получается число меньшее, чем у Герлаха, Томсена и Бендера. Однако, если из определений Кремерса (§ 21) расчесть уд. вес для $n = 10$, то получается 1.1842, а потому нельзя из-за довольно разноречивых чисел для $n = 10$ отрицать применимость найденного равенства к выражению действительности. Во всяком случае числа, полученные по этому равенству, не хуже, а вероятно, лучше прямых отдельных и средних данных опыта, особенно при всех n менее 10 и более 1. Притом все числа Мариньяка и Николя оказываются настолько близкими к выводу, что разность нигде не превосходит возможной погрешности ± 0.0002 в уд. весе,

а числам первого можно особо доверять по его приемам наблюдения; числа же второго составляют среднее из нескольких наблюдений.

Поэтому, пока нет новых, лучших наблюдений, не возбуждающих сомнений, особенно же пока данные для очень малых концентраций и для самых крепких растворов не установлены с положительностию, зависимость уд. веса от состава растворов NaCl, *в пределе точности существующих наблюдений*, может быть выражаема гиперболическим равенством. Но спрашивается: какой смысл имеет подобная форма выражения зависимости уд. веса от состава и можно ли считать подобную форму за удовлетворяющую совокупности известных данных для других растворов? Часть этих вопросов мы рассмотрим в следующих главах, а теперь обратим внимание только на некоторые стороны предмета, относящиеся к гиперболическим формулам.

Прежде всего должно заметить, что гиперболическая зависимость может быть ясно открыта (если она отвечает действительности) при всяком способе выражения состава. Например, если выразить состав формулою $NaCl + mH^2O$, то, если $\frac{n}{s-s_0} = A + Bn$, получаем:

$$\frac{1}{s-s_0} = 0.01Am + B,$$

потому что $n = \frac{100}{m}$. Значит, выразим ли мы состав при некотором постоянном количестве воды или при некотором (пайном или каком ином) постоянном количестве растворенного вещества, — все равно гиперболическое выражение будет прилагаться. Такое же гиперболическое выражение получается и при выражении состава процентами, потому что $n = \frac{100nM}{1800 + nM}$ (§ 14). Так, если для растворов поваренной соли выразить состав процентами, то из (I) следует:

$$\frac{p}{s-s_0} = \frac{100}{30.77} 43.666 - \left(\frac{A}{30.77} 1.013\right) p = 141.91 - 0.406p,$$

где 30.77 = весу 100 H^2O или 1800, деленному на частичный вес NaCl = 58.5. Это же самое отношение можно выразить равенством

$$\frac{s - s_0}{p} = \frac{1}{141.91} + \frac{0.406}{141.91}(s - s_0) = 0.007047 + 0.00286(s - s_0).$$

Отсюда находим процент по уд. весу:

$$p = \frac{s - s_0}{0.007047 + 0.00286(s - s_0)},$$

что и надо знать в практике. Словом, при различных способах выражения состава гиперболическая зависимость выступает ясно, не происходит усложнений, какие, например, получались бы, если бы зависимость выразить параболически.

Геометрическое удобство гиперболической формулы видно и в том, что если она отвечает безводному веществу, то будет отвечать и любому его соединению с водою, т. е. станет соответствовать и смешениям воды с некоторым определенным раствором. Объясним это на примере из растворов поваренной соли. Для этого изобразим состав растворов $NaCl + mH^2O$, тогда, как мы видели:

$$\frac{1}{s - s_0} = 0.43666m + 1.013.$$

Возьмем теперь за исход растворов $NaCl10H_2O$ и выразим состав растворов $NaCl10H^2O + m_1H^2O$. Очевидно, что $m_1 = m - 10$, а потому уд. веса растворов будут отвечать выражению

$$\frac{1}{s - s_0} = 0.43666(m_1 + 10) + 1.013 = 0.43666m_1 + 5.380.$$

Следовательно, если гиперболическое выражение прилагается к водному соединению, оно прилагается и к безводному, и наоборот. Это дает возможность испытывать его применимость к смесям крепкого спирта с водою по исследованиям Гильпина и Благдена.[1] Уд. веса отнесены к воде при 60° Ф, исходный спирт

[1] Числа помещены в «Philosophical Transactions» (*82*, 1792) и в перепечатке (*99*, 263, 1809). Они находятся также в моем сочинении «О соединении спирта с водою» стр. 11 [стр. 26. наст. изд.].

имел уд. вес 0.8250 при $\frac{60}{60}$° Ф. Когда на 100 весовых частей этого спирта взяты были весовые количества m' воды, тогда получились следующие плотности d при $\frac{60}{60}$ °Ф.

$m' =$	0	25	50	75	100
$d_1 =$	0.82500	0.86918	0.89707	0.91622	0.93002

Сперва исправим эти плотности на взвешивание в воздухе:

$d =$	0.82521	0.85934	0.89719	0.91632	0.93010

Затем заметим, что $d_0 = 1$, а потому получаем:

$\frac{1}{1-d} =$	5.721	7.653	9.727	11.950	14.306

Соответственные разности суть:

1.932	2.074	2.223	2.356

Они были бы постоянны, если бы $\frac{1}{1-d}$ выражалось и здесь линейною функциею, т. е. если бы была справедлива и здесь гиперболическая зависимость. Но здесь смеси с водою легче воды, а потому $s - s_0$ или $d - 1$ отрицательны; возьмем поэтому другой случай из тех же работ Гильпина, когда масса воды постоянна и равна 100, а к ней прибавляется переменное n' количество нормального спирта:

$n' =$	0	25		50		75		100
$d_1 =$	1.00000	0.97409		0.95804		0.94296		0.93002
$d =$	1.00000	0.97412		0.95809		0.94303		0.93010
$\frac{1}{1-d} =$	—	38.64		23.86		17.56		14.31
Разности:			—14.78		—6.30		—3.25	
$\frac{n'}{25(1-d)} =$	—	38.64		47.72		52.68		57.24
Разности:			9.08		4.96		4.56	

Здесь опять постоянной разности нет; следовательно, к соединению спирта с водою гиперболическое выражение не приложимо

с достаточною точностию.[1] Мы увидим в следующей главе, что такое же заключение должно сделать и по отношению к соединениям серной кислоты с водою. А потому общего и точного закона для растворов в гиперболическом выражении искать нет основания. Это не более как приближенное или эмпирическое выражение частностей, дающее возможность интерполировать опытные данные и притом лишь при ограниченной, как у NaCl, растворимости.

Для растворов поваренной соли гиперболическое выражение оказывается удовлетворительным — в пределах точности наблюдений — быть может, только вследствие двух причин: во-первых, потому что растворимость не велика, n не превышает 11, а, во-вторых, потому что точность наблюдений близ $n=0$ и от $n=10$ до $n=11$ — мала, т. е. можно отступления от наблюдений объяснять неточностию самих наблюдений. *Таким образом, хотя я и применяю гиперболическую формулу для выражения зависимости состава растворов NaCl и некоторых других тел к их уд. весу, но не придаю доныне ей какой-либо иной смысл, кроме удобного для расчета первого приближения к действительности.*

Тем не менее остановимся еще над разбором гиперболической зависимости, не только потому, что она удовлетворяет растворам поваренной соли в достаточной мере, но и потому, что она приложима во многих других случаях ограниченной растворимости и эти случаи при современном положении дела выражает в достаточном совершенстве, а потому может служить если не общим

[1] Это известно было мне в 1865 г, когда я описывал свои исследования «О соединении спирта с водою». Если чрез a означить процентное содержание воды и чрез s_0 уд. вес безводного спирта, то применимость гиперболического выражения можно испытать выражением: $\frac{a}{s-s_0}=A+Ba$. Зная, что при 15° (относя к воде при 4°) $s_0=0.79368$, когда $a=0$, а сверх того, что для воды ($a=100$) $s=0.99915$ и для $a=50\%$, $s=0.9179$, получаем $A=318.3$, $B=1.684$. Поэтому находим, что при $a=20$ и 80% $s=0.8505$ и 0.9703 вместо 0.8480 и 0.9708, полученных по опыту. Разность опыта и расчета здесь достигает 0.0025, такой величины, которая, без сомнения, превышает во много раз возможные погрешности определений, как увидим в одной из следующих глав, описывая растворы спирта.

законом, то первым к нему приближением со стороны воды или растворителей вообще.[1]

§ 29. Сущность явлений изменения уд. веса, замечаемых при растворении, сводится на влияние трех аргументов: 1) плотности растворителя s_0 (воды), 2) плотности растворенного тела s_1 (соли) и 3) химического их взаимодействия, а потому, если две первые величины, при данной температуре, постоянны, то, предположив даже, что и мера взаимодействия, при переменном составе, постоянна, все же наименьшее количество постоянных для выражения зависимости s от состава будет три, а именно: 1) s_0, 2) s_1 или плотность растворенного тела и 3) некоторым образом выразившееся влияние химического взаимодействия. Гиперболическое выражение для $100H^2O + nM$, а именно $\frac{n}{s - s_0} = A + Bn$, и содержит это наименьшее возможное число постоянных. Первое есть s_0 плотность растворителя. Второе найдется, считая n бесконечностью, потому что тогда состав выразит растворенное тело. Тогда $s_1 = s_0 + \frac{1}{B}$. Т. е. по B определяется s_1. Так, судя по (I), для растворов поваренной соли при 20° $B = 1.013$, следовательно, в них плотность поваренной соли, в жидком виде $= 0.9983 + \frac{1}{1.013} = 1.9855$.[2] Плотность твердой поваренной соли, по многим данным, равна 2.16,[3]

---

[1] Из чисел предшествующего примечания очевидно, что в сторону воды приложимость формулы лучше, чем в сторону безводного спирта.

[2] Приняв такую плотность NaCl в растворе, имеем удельный объем частицы $= 29.5$, а зная удельные объемы растворов, находим сжатие на 100 объемов происходящего раствора; оно $= 1.2\%$ при $n = 2$; оно $= 2.2\%$ при $n = 4$; оно становится при $n = 6$, 8, 10 равным 2.9, 3.6, 4.1%. Т. е. сжатие растет с концентрацией, но не достигает наибольшей величины при насыщении. То же самое видно и тогда, когда взята будет твердая соль. Кремерс для многих солей это ясно показал.

[3] Давно замеченные в опытах малые разности плотностей таких тел, как NaCl, находятся, вероятно, в зависимости от тех молекулярных давлений, при которых совершается выделение. Сперва Кремерс, а потом Николь утверждают, что плотность меняется по температуре, при которой произошла кристаллизация из раствора. Например, по Николю NaCl, выделившись при

а потому заключение, выведенное из плотностей растворов NaCl, не противоречит действительности, так как в жидком виде NaCl будет иметь меньший уд. вес, чем в твердом. Итак, второе постоянное B находится в прямой и простой зависимости от плотности растворенного тела. Третье же постоянное A и должно служить выразителем химизма, существующего между водою и солью, в ней растворенною. Чтобы яснее видеть это, должно найти значение производной от s по n при $n=0$, потому что тогда масса соли не окажет своего влияния, а химизм, действующий между $100H^2O$ и NaCl, выступит в чистом виде. Так как $\frac{ds}{dn}=\frac{A}{A+Bn^2}$, то при $n=0$ эта производная $=\frac{1}{A}$. Следовательно, между $\frac{1}{A}$ и выражением химизма $100H^2O$ на nNaCl должна существовать зависимость, не вводящая новых постоянных; иными словами: взаимодействие между водою и поваренною солью при разных относительных количествах постоянно (выражено в A), сколько о том можно судить по уд. весам растворов, т. е. все паи NaCl одинаково химически относятся к $100H^2O$.

Этот вывод находит по отношению к растворам поваренной соли одно особое подтверждение. Грасси (Ann. chim. phys., 3 sér., *31*, 437, 1851) определил сжимаемость воды и двух растворов соли при разных температурах.[1]

обыкновенной температуре, имеет $s_1=2.1617$, а при 108° выделенная 2.1549. Николь показал, что для KNO^3 также замечается уменьшение плотности при возвышении температуры, а для Na^2SO^4 — увеличение, и думает, что эти отношения имеют связь с температурным изменением растворимости, потому что у первых двух солей плотность растет с температурою, а у последней начиная с 35° (когда растворимость начинает убывать), уменьшается. Эти факты заслуживают внимания и проверки, но мы здесь касаемся их только вскользь.

[1] Он сделал известным, что коэффициент сжимаемости для всех других жидкостей (в том числе и для растворов) растет с нагреванием, только для воды от 0 до 53° падает. Ныне известно, что затем он растет. Близость этой температуры, при которой сжимаемость воды достигает наименьшей величины, к характерной температуре многих растворов, вероятно, происходит от их взаимной зависимости.

Коэффициент сжимаемости μ, или изменение одного объема от давления одной атмосферы (около 18°), по измерению Грасси, равен для воды 0.0000462, для раствора, содержащего 15.32% NaCl, равен 0.0000321, а при 24% NaCl равен 0.0000257. Для 20° величины эти мало изменятся, а потому, не далеко уходя от наблюдения, можно принять для растворов NaCl при 20° сжимаемость: при $n = 5$ $(p = 13.98)$ $\mu = 0.000033$, а при $n = 10$ $(p = 24.5)$ $\mu = 0.000026$. Сжатие же, происходящее при растворении поваренной соли, определится из того, что уд. вес NaCl $= 2.16$, следовательно, удельный объем $= 27.1$. Удельный объем раствора при $n = 5$ равен 1901.2, при $n = 10$ равен 2014.0. Объем же $100H^2O = 1803.1$. Поэтому на один объем происходящего раствора сжатие будет при $n = 5$ равно 0.0196, а при $n = 10$ равно 0.0298. Если это сжатие разделить на коэффициент сжимаемости μ, то получим давление в атмосферах, отвечающее образованию раствора. Это, конечно, будет величина не прямо, но близко зависящая от того стремления, с которым соль и вода вступают в взаимное соединение, образуя раствор. Для $n = 5$ получается $\frac{0.0196}{0.000033} = 594$ атмосферы. Для $n = 10$ получается 1146 атмосфер. А потому на каждую частицу NaCl, растворяющуюся в $100\,H^2O$, в первом случае приходится 119, а во втором 115 атмосфер, или числа почти одинаковые, что и показывает равенство сил, действующих между водою и солью при растворении на данную массу воды различного количества соли. Это же постоянство химической силы растворения выводится из применимости гиперболической формулы к выражению плотности растворов. Но как гиперболическая формула не может применяться ко всяким растворам, так и сжимаемость не дает одинакового давления при переменном n для всяких растворов. Такова, например, серная кислота. И можно думать, что там, где применимо одно, справедливо и другое, т. е., что оба свойства состоят во взаимной связи. Не оттого ли применима гиперболическая формула к растворам NaCl, что сила химизма здесь пропорциональна массе соли?

Чтобы еще далее разъяснить эти отношения, рассмотрим, как изменяются A и B с переменою температуры: потому что тогда и химизм и плотности должны изменяться, что и должно выразиться изменениями A и B. Для этой цели нам надо знать уд. веса при разных температурах, а мы уже знаем изменение k и v (§ 20) с температурою, а потому находим по уд. весу при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$, выражаемому (I) (§ 28), уд. веса при разных температурах.

	$t^\circ=0^\circ$	20°	40°	60°	80°	100°
$n=0$	0.9999	0.9983	0.9924	0.9833	0.9719	0.9585
2	1.0467	1.0421	1.0346	1.0250	1.0139	1.0008
4	1.0886	1.0821	1.0735	1.0632	1.0513	1.0383
6	1.1269	1.1188	1.1094	1.0986	1.0867	1.0737
8	1.1618	1.1528	1.1428	1.1317	1.1197	1.1066
10	1.1938	1.1842	1.1746	1.1648	1.1550	1.1451
$A=$	**40.56**	**43.67**	**45.58**	**46.51**	**46.5?**	**46.5?**
$B=$	**1.105**	**1.013**	**0.940**	**0.885**	**0.91?**	**0.87?**
$\frac{1}{A}=$	0.0247	0.0229	0.0219	0.0215	0.0215	0.0215
$s_1=$	1.905	1.986	2.056	2.113	2.071	2.107

Числа этой таблицы, составляя прямой вывод опыта по отношению к уд. весам при разных температурах, представляют неодинаковую достоверность, а именно только для 0, 20 и 40° можно считать погрешность не более $\pm$ 0.0003, а для высших температур, особенно же для крепких растворов ($n=10$) нельзя ручаться даже за верность третьей десятичной. Это сказалось и в том, что гиперболические выражения здесь наименее хорошо прилагаются, особенно для данных при 80°. Ограничиваясь низшими температурами, видно, что A повышается, B понижается с повышением температуры, а потому частное $\frac{1}{A}$, до некоторой степени химизм растворов показывающее, надает, а та величина $s_1=s_0+\frac{1}{B}$, которая отвечает плотности растворенного вещества, напротив, с температурою растет. Если первый вывод еще допустим, то второй весьма маловероятен, а это ведет вновь к сомнению

в применимости гиперболической функции к выражению зависимости плотности от состава.

Все это рассмотрение гиперболической зависимости сделано ради того, что исторически[1] она составляет не только первый, но единственный, сколько-либо отвечающий действительности, способ выражения зависимости уд. веса от состава. Если не ошибаюсь, Лангберг в 1849 г. (см. гл. III) первый употребил гиперболическую формулу для выражения сжатия растворов серной кислоты, а затем Томсен, Бертело, Гросганс и другие ее применяли неоднократно, а Гросганс, по-видимому, считает ее общеприменимою к растворам и в целом ряде статей и брошюр настаивает на согласовании своих воззрений о природе элементов (кратность многих их свойств) с выводами, основанными на гиперболической формуле[2] растворов. Хотя не подлежит сомнению, что абсолютной точности гиперболические формулы не представляют, тем не менее, все же они составляют уже некоторое приближение к истине. Особенно ясен их смысл в виде производной $\frac{ds}{dn}$, потому что она, будучи равна $\frac{A}{(A+Bn)^2}$, показывает, сколь быстро уменьшается приращение уд. веса с возрастанием количества растворенного вещества, т. е. что наибольшее приращение отвечает началу растворения, когда $n=0$, а это свойство

[1] Дальнейшая история взглядов на зависимость уд. веса от состава изложена в следующей главе, потому что над серною кислотою чаще всего применяли воззрения на растворы.

[2] В двух своих сочинениях: Ein neues Gesetz, analog dem Gesetz von Avogadro, von J. A. Groshans, Leipzig, 1882; Ueber wässerige Lösungen... Leipzig, 1884., а также в отдельных статьях (Ber., *6*, 1079, 1873; Arch. néerland., *6*, *8*; Wied. Ann., *20*, 942, 1883) Гросганс начинает с выражения плотности формулою $d=1+\frac{1}{Ax+B}$, где x есть количество воды на 1 часть соли, считая плотность воды $=1$, а кончает тем, что везде видит кратность главного постоянного, определяющего гиперболические формулы всяких растворов. Заслуга Гросганса, по моему мнению, состоит в том, что он показывает связь, существующую между свойствами растворов и химическим составом растворенного тела, следуя в этом за Кремерсом, но те обобщения, которые делает Гросганс, страдают поспешностию и натяжкою.

растворов должно считать общим и коренным. Со своей стороны, я считаю наиболее важным как в теоретическом, так и в практическом смысле именно приращение уд. веса и объема, по мере изменения состава, потому что это есть элементарное или дифференциальное данное растворов, исходя из которого легко уже перейти к самим уд. весам.

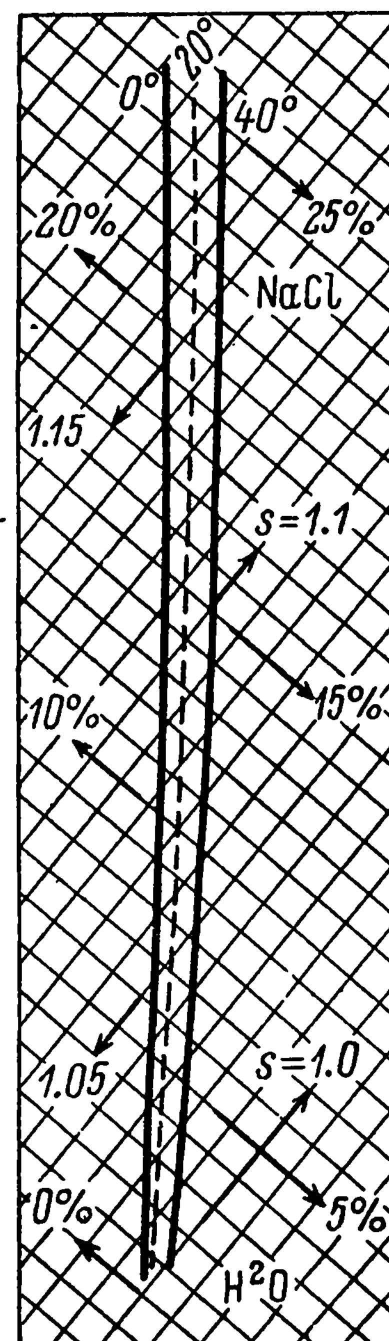
§ 30. Для практического пользования сведениями о зависимости уд. веса от состава и температуры также необходимо знание приращений уд. веса с переменою n и t, или величины $\frac{ds}{dn}$ и $\frac{ds}{dt}$. При этом ограничимся температурами от 0 до 40°, потому что при высших температурах уд. веса недостаточно изучены и в практике нет особенной надобности в их знании. Сперва приводим опытные данные, находимые по §§ 20 и 26, а потом гиперболические формулы, им отвечающие, а затем и величины приращений (или производных) для 0, 20 и 40° и для n от 0 до 10:

	$\frac{0°}{4°}$	$\frac{20°}{4°}$	$\frac{40°}{4°}$
$n=0$	$s=0.9999$	$s=$ *0.9983*	$s=0.9924$
2	1.0467	*1.0421*	1.0345
4	1.0888	*1.0821*	1.0735
6	1.1270	*1.1188*	1.1095
8	1.1618	*1.1528*	1.1431
10	1.1937	*1.1842*	1.1743
$\frac{n}{s-s_0}$	$=40.56+1.105n$	$43.67+1.013n$	$45.58+0.940n$

	$t=0°$		$t=20°$		$t=40°$		
n	$\frac{ds}{dn}$	$\frac{ds}{dt}$	$\frac{ds}{dn}$	$\frac{ds}{dt}$	$\frac{ds}{dn}$	$\frac{ds}{dt}$	p
0	0.0247	+0.000065	0.0229	−0.000207	0.0219	−0.000364	**0**
2	222	−0.00015	209	− 31	202	− 44	**6.10**
4	200	− 28	192	− 38	187	− 48	**11.50**
6	182	− 36	176	− 43	174	− 51	**16.32**
8	166	− 42	163	− 47	162	− 52	**20.64**
10	152	− 46	151	− 49	151	− 52	**24.53**

Числа этих таблиц, служившие для составления прилагаемой диаграммы, дают возможность узнать плотность и уд. вес растворов NaCl при всяких составе и температуре. Например, найдем, какой уд. вес и какая плотность отвечают тому нормальному раствору, содержащему 10% поваренной соли, который служит для установки ареометра Боме при 14° $P = 17.5°$ Ц. Состав $p = 10$ дает $n = 3.419$ (пропорция $1800 : n\ 58.5 = 90 : 10$). Ближайшее n таблицы $n = 4$, ему отвечают при 20° $s = 1.0821$ и $\frac{ds}{dn} = 0.0192$, но для перехода к $n = 3.4$ надо иметь $\frac{ds}{dn}$ при среднем $n = 3.7$, а тогда $\frac{ds}{dn} = 0.0195$, а потому при 20° уд. вес 10%-го раствора будет $1.0821 - 0.581 \cdot 0.0195 = 1.0708$. Для перехода к 17.5° следует знать $\frac{ds}{dt}$ при средней промежуточной температуре 18.75°.

Для этой температуры $\frac{ds}{dt} = 0.00030$ при $n = 2$, а при $n = 4$ $= 0.00037$, следовательно, при $n = 3.7$ $\frac{ds}{dt} = -0.00036$, а потому для 10%-го раствора уд. вес при $17.5° = 1.0708 + 2.5 \times 0.00036 = 1.0717$. Это есть уд. вес при 17.5°, относя к воде при 4°. Если же отнести к воде при той же температуре, т. е. если плотность воды при 17.5° взять за единицу, как принимается по Боме, то по § 12 находим, что надо прибавить 0.00140 (точнее 0.00135), что и даст при $\frac{17.5°}{17.5°}$ плотность 10%-го раствора 1.0731.[1]



Изменение уд. веса растворов поваренной соли с изменением температуры и процентного содержания.

Надо думать, судя по качеству данных, служащих для вывода, что в числах, получаемых по предшествующим таблицам, ошибка

[1] Герлах (Dingler's J., *198*, 313, 1870) дает то же число.

в уд. весе для данного состава будет не более $\pm$ 0.0002 при n меньшем 8, а при большем все же едва ли превзойдет $\pm$ 0.0005. Погрешность $\pm$ 0.0002 в уд. весе отвечает не более как $\pm$ 0.01 n или $\pm$ 0.02%, а потому не только десятые доли процента, но и сотые по уд. весу определяются с такою же точностию, как

Уд. вес раствора при $t°$, считая воду $4° = 1$, в пустоте	Процентное, по весу, содержание поваренной соли в растворе			Чтобы получить по уд. весу s плотность d, отношение веса (в воздухе) данного объема раствора и такого же объема воды должно к s прибавить $\Delta/10000$ или $d = s + \Delta/10000$					
	$t = 0°$	$t = 20°$	$t = 40°$		$t = 0°$	$t = 10°$	$t = 20°$	$t = 30°$	$t = 40°$
$s\frac{t°}{4°} = 1.0000$	0.01%	0.25%	1.13%	$\Delta =$	1	3	7	42	76
1.0100	1.33	1.65	2.59		1	3	17	43	77
1.0200	2.64	3.05	4.04		1	3	18	44	78
1.0300	3.94	4.44	5.46		2	3	18	44	79
1.0400	5.24	5.82	6.88		2	3	18	45	80
$s\frac{t°}{4°} = 1.0500$	6.53%	7.18%	8.28%		2	3	19	46	81
1.0600	7.82	8.54	9.66		2	3	19	46	82
1.0700	9.10	9.89	11.04		2	3	19	46	83
1.0800	10.38	11.22	12.40		2	3	20	47	84
1.0900	11.65	12.55	13.74		3	3	20	47	85
$s\frac{t°}{4°} = 1.1000$	12.92%	13.86%	15.07%		3	4	20	48	86
1.1100	14.18	15.16	16.38		3	4	21	48	87
1.1200	15.43	16.46	17.69		3	4	21	49	87
1.1300	16.69	17.74	18.98		3	4	21	49	88
1.1400	17.93	19.02	20.25		3	4	21	50	89
$s\frac{t°}{4°} = 1.1500$	19.16%	20.28%	21.52%		3	4	22	50	90
1.1600	20.41	21.53	22.77		3	5	22	51	91
1.1700	21.64	22.78	24.01		4	5	22	52	92
1.1800	22.86	24.01	25.23		4	5	22	52	93
1.1900	24.08	25.24	26.45		4	5	23	53	94
$s\frac{t°}{4°} = 1.2000$	25.31%	26.46%	—		4	5	23	54	95

в химическом анализе.[1] Однако в практике требуется чаще обратное выше данному в примере, а именно, по уд. весу надо судить о процентном составе, а не наоборот. Для этой цели составлена следующая за сим таблица [см. стр 540], где исходом служит уд. вес. (Если дана плотность, то с поправкою по § 12 найдем уд. вес). Он дан здесь от 1 до 1.2 чрез каждые 0.01, чтобы облегчить пользование и уменьшить расчеты. Для 0, 20 и 40° даны проценты, отвечающие уд. весу. Остается только указать, как получены проценты по уд. весу. Для примера возьму данные для 20°. Они отвечают равенству (I) в § 28, по формуле же $100\,H^2O + n\text{NaCl}$ следует, что $n = \frac{30.769p}{100-p}$. Подставляя это значение в равенство (I) и решая его по отношению к p, находим для $\frac{20^\circ}{4^\circ}$:

$$p = \frac{349.38s - 348.79}{1.4637 + s} = \frac{349.38(s-1) + 0.596}{2.4673 + (s-1)}.$$

Кроме процентов, отвечающих уд. весу, в прилагаемой таблице, назначенной для практического применения, даны величины (в десятитысячных), которые должно прибавить к уд. весу, чтобы получить плотность, прямо необходимую в опыте, т. е. такую, которая отнесена к воде при той же температуре и не исправлена по отношению к взвешиванию в воздухе.

Например, пусть будет дано, что при гидростатическом взвешивании в воде потеря веса при 26.3° равна 10.000 г, а в растворе 11.365 г при той же температуре; спрашивается, сколько в растворе хлористого натрия? Очевидно, что $d = 1.1365$ при 26.3°, относя к воде при 26.3°, а потому уд. вес $s = d - \frac{39}{10000} = 1.1365 - 0.0039 = 1.1326$ при $\frac{26.3^\circ}{4^\circ}$. Этому уд. весу соответ-

[1] Для теории растворов современные данные для NaCl страдают неполнотою по отношению к растворам, близким к насыщению, и желательны точнейшим образом проверенные данные для слабейших растворов, чтобы знать $\frac{ds}{dn}$ близ $n = 0$.

ствует, судя по таблице, при 20° $17.74+0.26\cdot1.28$[1] $=18.07\%$, а при 40° 19.31%, откуда по пропорции выводится, что при $\frac{26.3^\circ}{4^\circ}$ уд. вес 1.1326 отвечает содержанию 18.47% NaCl. Другой пример возьмем из статьи В. Шмидта (Pogg. Ann., *117*, 244, 1859), заключающей отличные данные для плотностей растворов NaCl, не вошедшие лишь по случайности в наш обзор исследований, сделанных в этом отношении. Он дает, например, для раствора, содержащего 14.80% при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ в пустоте $d=1.10944$, а потому при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ $s=1.1075$. Этому уд. весу по нашей таблице отвечает 14.83%.

[1] Это число отвечает разности процентов при уд. весе 1.13 и 1.14.

Глава III

РАСТВОРЫ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

§ **31.** Кроме спиртовых, ни одни растворы так много не изучались по отношению к уд. весу, как сернокислые, потому что здесь зависимость от состава необходимо знать в технике. Теоретические интересы, касающиеся растворов, также долго сосредоточивались именно около растворов серной кислоты, и поныне они чаще всяких других служат для этой цели. Поэтому мы рассматриваем этот предмет в особой главе, распределяя изучение и выводы как в предшествующей главе, т. е. сначала совокупим сведения о расширении, потом о плотности, а затем сделаем свод тех и других в теоретических и практических выводах.

В Англии, где родилось массовое производство камерной серной кислоты, явилась и первая потребность в изучении ее смешений с водою, и там публикованы первые, достойные внимания, систематические исследования как о плотностях, так и о расширении сернокислых растворов. Перкс в своих «Chemical essays» (vol. II, 1814, стр. 461) дает плотности крепкой серной кислоты при температурах 10° — 190° Ф, т. е. от — 12.2° до + 87.8° Ц:

t	d	Среднее	t	d	Среднее
$t = 10°$ Ф	$d = 1.8752$		$t = 100°$ Ф	$d = 1.8319$	
20	1.8668	1.8671	110	1.8273	1.8287
30	1.8593		120	1.8270	
40	1.8527	1.8545	130	1.8278	
50	1.8514		140	1.8280	1.8270
60	1.8468	1.8471	150	1.8253	
70	1.8430		160	1.8244	
80	1.8381	1.8386	170	1.8225	1.8235
90	1.8347		180	1.8235	

Я не нашел у него указаний на поправку относительно расширения сосуда и относительно того, при какой температуре вода принята за единицу. Но так как в другой части своей работы Перкс говорит ясно, что принимал воду при 60° Ф за единицу, и так как это было в обычае у английских ученых прежнего времени, то на первый раз я принимаю, что эта единица служила основанием для таблицы Перкса, показывающей изменения плотностей крепкой серной кислоты. Кроме того, делаю поправку на расширение сосуда[1] и на взвешивание в воздухе, предполагая, что они не введены автором. Эти поправки введены в следующую таблицу, тогда как в первой даны прямые результаты Перкса. Из них взяты средние для каждых трех данных, чтобы чрез то урегулировать вывод.

$t = -6.7°$ (20° Ф);	$s\frac{t^\circ}{4^\circ} = 1.8644$;	$K = -0.00101$;	$10000k = 5.4$
+ 4.4° (40°Ф)	1.8532[2]	− 0.00079	4.2
+ 15.6° (60°Ф)	1.8443	− 0.00080	4.3
+ 26.7° (80°Ф)	1.8354	− 0.00065	3.5
+ 43.3° (110°Ф)	1.8246	− 0.00015	0.7
+ 60.0° (140°Ф)	1.8221	− 0.00025	1.4
+ 76.7° (170°Ф)	1.8178		

Достаточно одного взгляда на эти числа, чтобы видеть их невероятность. Значения k и K здесь падают с такою быстротою с повышением температуры, что это природе расширения совершенно не соответствует. Поэтому наша первая гипотеза о числах

[1] Поправка на расширение сосуда сделана при двух предположениях: 1) надо думать, что вес воды, занимающей объем серной кислоты, при всех температурах был принят таким же, как при 15.6° Ц, в действительности же вес воды, имеющей температуру 15.6°, был почти равен $1 + (t - 15.6°)\alpha$, где α есть коэффициент расширения стекла; 2) коэффициент расширения стекла принят $\alpha = 0.000027$. Поэтому плотности, данные автором, разделены на $1 + (t - 15.6°)\alpha$.

[2] Отсюда $S_0 = 1.8576$ при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$. Это число надо было знать, чтобы из K получить k, потому что $K = -kS_0$. Уд. вес при 0° у Перкса больше, чем имеет чистая H^2SO^4 и ее смеси с водою, потому что кислота была нечиста.

Перкса, очевидно, не верна. Если сделать другую гипотезу относительно чисел Перкса, то результат выходит совершенно иным. Допустим, что уд. веса отнесены не к воде при 60°, а к воде, при той же температуре, при какой взята кислота. Тогда поправки на расширение сосуда делать не надо, а следует только отнести к воде при 4° и исправить на вес в пустоте.

В следующей таблице это и сделано, а также вычислены K и k:

t	$d\frac{t^\circ}{t^\circ}$	$S\frac{t^\circ}{4^\circ}$	K	
$t = -6.7^\circ$	$d\frac{t^\circ}{t^\circ} = 1.8671$	$S\frac{t^\circ}{4^\circ} = 1.8642$	$K = -0.00096$	Среднее: $K = -0.00106$, $10000\,k = 5.7$
$+4.4^\circ$	1.8545	1.8535[1]	-0.00096	
$+15.6^\circ$	1.8471	1.8428	-0.00098	
$+26.7^\circ$	1.8386	1.8319	-0.00123	
$+43.3^\circ$	1.8287	1.8115	-0.00095	
$+60.0^\circ$	1.8270	1.7956	-0.00130	
$+76.7^\circ$	1.8235	1.7738		

Так как здесь получился уже более вероятный вывод, то надо думать что Перкс именно относил уд. веса серной кислоты к воде при той же температуре. Но так как в значениях K нет правильности, то взято из всех определений среднее. Такие средние K и k оказываются очень близкими к найденным другими наблюдателями. Из этого видно, что старыми наблюдениями при соответственных приемах поправок можно пользоваться. Но в этом для серной кислоты нет надобности, потому что не мало данных более совершенных и полных, устраняющих надобность пользоваться отрывочными и недостаточно полными наблюдениями. А потому я ограничусь приведением и разбором лучших наблюдений над расширением серной кислоты. По этой причине не останавливаюсь, например, даже и на данных Бино, относящихся к 1848 г. (§ 42):

$d\frac{0^\circ}{0^\circ} =$	1.04	1.07	1.10	1.15	1.20	1.30	1.45	1.70	1.85
$10000\,k =$	2	3	4	5	6	7	8	9	9.6

[1] Из этого числа получаем для $\frac{0^\circ}{4^\circ}S_0 = 1.8577$. Уд. вес все-таки выше, чем для чистой H^2SO^4 или ее первых смесей с водою, а потому надо думать, что кислота Перкса содержала подмеси (окислы азота и свинцовые соли), увеличивающие плотность.

и на данных Кольба 1872 г. (§ 42), хотя те и другие долго служили в литературе единственными, на которые ссылались, и хотя в общих чертах их выводы согласны с наблюдениями, более полными и лучше обставленными.

§ 32. Копп при своих общеизвестных и многочисленных исследованиях над расширением жидкостей в 1855 г. (Lieb. Ann., *93*, 157) дает следующие величины изменения объемов для серной кислоты, которой уд. вес при $\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.7750$. По уд. весу в этой кислоте 80.7% H^2SO^4:

$t=$ 0°	$v_t = 10000$	$t=$ 10°	$10000k = 6.1$
20	10123	30	5.8
40	10244	50	5.7
60	10364	70	5.5
80	10484	90	5.5
100	10605	110	5.5
120	10729	130	5.5
140	10857	150	5.6
160	10991		

Лежат ли в природе дела или происходят только от неточности наблюдений те изменения в величине определителя расширения k, которые видны у Коппа, можно решить только разбором других соответственных наблюдений. Здесь же представляется, что k сперва явно уменьшается с повышением температуры от 0 до 70°, затем становится постоянным. Хотя для ртути также определитель расширения уменьшается, судя по определениям Реньо (см. мою статью ЖРФХО, 7, 1884), но во всех других жидкостях, хорошо изученных, он растет с температурою, а потому наблюдения Коппа требуют подтверждения в этом отношении. Но всё же они, как надо думать, судя по массе других, позднее проверенных чисел этого ученого, близки к истине, в среднем от 0° до 100° они дают $k = 0.000564$, т. е. число, очень близкое к выведенному выше от Перкса. А так как здесь взята кислота уд. веса $\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.755$, а у Перкса $\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.858$, то следует заключить, что прибавка воды

мало влияет на определитель расширения крепкой серной кислоты. С другой стороны, у воды близ 68° определитель расширения также близок к 0.00057, а потому, если между водою и серною кислотою существует в растворе такое же отношение, какое мы видели у растворов NaCl, то характерная температура (§ 17) сернокислых растворов должна лежать близ 68°, если понятие, извлеченное выше из расширения растворов поваренной соли, верно.

§ 33. Наибольший ряд хорошо обставленных и подробно описанных наблюдений над расширением растворов серной кислоты дал Кремерс (Pogg. Ann., *114*, 41, 1861; *120*, 493, 1863). Эта последняя статья исключительно посвящена серной кислоте. И надо только удивляться, что до сих пор редко где цитируются эти наблюдения Кремерса. Между тем, ни один раствор так не обследован никем до сих пор, как растворы серной кислоты в воде Кремерсом. Для 23 растворов он определил расширение, принимая объем при 19.5° за единицу и наблюдая объемы при 0°, 40°, 60°, 80° и 100°. Мы разберем эти основные данные в подробности. Для этого в первой таблице даны прямо числа Кремерса, а в следующих — результаты их обработки. По своему обычаю, Кремерс состав растворов выражает концентрацией *c*, т. е. содержанием числа весовых частей серной кислоты H^2SO^4 на 100 весовых частей воды. Уд. веса исправлены на взвешивание в воздухе:

Данные Кремерса о расширении раствора H^2SO^4.
При 19.5° объем = 1.

c	$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	$t = 0^\circ$	$t = 40^\circ$	$t = 60^\circ$	$t = 80^\circ$	$t = 100^\circ$
8.1	*1.0503*	$v_t =$ 0.99452	1.00838	1.01849	1.03049	1.04409
16.1	*1.0950*	0.99200	1.00985	1.02062	1.03270	1.04602
27.1	*1.1515*	0.98995	1.01120	1.02260	1.03478	1.04765
37.2	*1.1968*	0.98908	1.01182	1.02353	1.03567	1.04828
52.2	*1.2559*	0.98874	1.01201	1.02376	1.03573	1.04801
67.6	*1.3077*	0.98889	1.01188	1.02343	1.03519	1.04707
83.0	*1.3534*	0.98900	1.01175	1.02312	1.03466	1.04621
101.4	*1.4007*	0.98905	1.01164	1.02286	1.03422	1.04552
126.7	*1.4557*	0.98904	1.01158	1.02271	1.03397	1.04511

c	$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	$t=0^\circ$	$t=40^\circ$	$t=60^\circ$	$t=80^\circ$	$t=100^\circ$
147.1	*1.4957*	$v_t=$0.98895	1.01158	1.02272	1.03390	1.04490
171.1	*1.5341*	0.98889	1.01161	1.02273	1.03389	1.04486
207.1	*1.5825*	0.98885	1.01163	1.02276	1.03395	1.04496
250.6	*1.6303*	0.98878	1.01165	1.02288	1.03414	1.04531
316.9	*1.6844*	0.98867	1.01186	1.02330	1.03482	1.04632
358.9	*1.7078*	0.98853	1.01203	1.02362	1.03532	1.04696
405.7	*1.7345*	0.98827	1.01225	1.02407	1.03597	1.04772
453.2	*1.7506*	0.98806	1.01243	1.02446	1.03638	1.04829
536.7	*1.7741*	—	1.01265	1.02471	1.03681	1.04879
636.4	*1.7933*	0.98795	1.01250	1.02464	1.03677	1.04858
753.7	*1.8075*	0.98820	1.01234	1.02426	1.03619	1.04795
—	*1.8185*	0.98851	1.01201	1.02370	1.03542	1.04698
—	*1.8280*	0.98878	1.01173	1.02309	1.03457	1.04594
1388.0	*1.8352*	0.98905	1.01141	1.02253	1.03367	1.04468

Недостающие концентрации ($c=905$ и 1156) и один не наблюденный при 0° объем (0.98792) находим по интерполированию, пользуясь уд. весами. Во второй таблице (где и введены три упомянутые числа, разочтенные интерполированием) даны, вместо концентраций, им отвечающие значения m и n в формулах $H^2SO^4 + mH^2O$ и $100H^2O + nH^2SO^4$ (§ 14), а по плотностям и объемам найдены уд. веса при 0°. Затем приведены величины определителей расширения, разочтенные для промежуточных температур по формуле (I) § 13.

Определитель расширения растворов серной кислоты на основании данных Кремерса:

m	n	$S\frac{0^\circ}{4^\circ}$	10°	30°	50°	70°	90°
67.2	**1.49**	1.0544	$10000k=$2.84	4.05	4.87	5.63	6.16
33.8	**2.96**	1.1020	4.11	4.73	5.17	5.65	6.03
20.1	**4.98**	1.1613	5.16	5.35	5.45	5.66	5.83
14.6	**6.83**	1.2080	5.60	5.64	5.60	5.64	5.74
10.4	**9.60**	1.2681	5.77	5.72	5.61	5.59	5.60
8.05	**12.4**	1.3202	5.70	5.66	5.52	5.45	5.42
6.56	**15.2**	1.3662	5.64	5.60	5.43	5.40	5.29
5.37	**18.6**	1.4139	5.62	5.55	5.37	5.30	5.21
4.30	**23.3**	1.4694	5.62	5.53	5.32	5.27	5.11

m	n	$S\frac{0^\circ}{4^\circ}$	10°	30°	50°	70°	100°
3.70	**27.0**	1.5100	$10000k=$ 5.67	5.53	5.33	5.24	5.08
3.18	**31.4**	1.5488	5.69	5.54	5.32	5.23	5.04
2.63	**38.0**	1.5977	5.72	5.55	5.32	5.24	5.06
2.17	**46.1**	1.6461	5.75	5.56	5.37	5.27	5.12
1.72	**58.1**	1.7009	5.81	5.65	5.47	5.34	5.27
1.52	**65.8**	1.7248	5.88	5.74	5.53	5.47	5.32
1.342	**74.5**	1.7522	6.00	5.84	5.64	5.56	5.37
1.201	**83.3**	1.7688	6.11	5.92	5.74	5.56	5.43
1.014	**98.6**	1.7929	6.18	6.02	5.75	5.64	5.46
0.854	**117.1**	1.8122	6.18	5.98	5.79	5.65	5.39
0.722	**138.5**	1.8260	6.05	5.88	5.69	5.57	5.37
0.602	**166**	1.8366	5.89	5.72	5.58	5.47	5.29
0.471	**185**	1.8457	5.74	5.59	5.43	5.37	5.21
0.320	**312**	1.8525	5.61	5.44	5.32	5.22	5.06

По этим данным рассчитываю затем величины S и k для целых n и m, близких к тем, какие были в наблюдениях Кремерса. При этом надо заметить, что в наблюдениях Кремерса преобладают данные для крепких растворов серной кислоты, а потому с них должно начинать. Кремерс, однако, не имел в руках нормальной кислоты H^2SO^4.[1] Расчет уд. весов здесь нельзя вести по гиперболической формуле. Если бы она была здесь столь же применима, как для растворов NaCl, то $\frac{1}{s-s_0}$ представляли бы прямую линию в зависимости от m, но этого здесь уже нет в той степени приближения, какую видели для поваренной соли, а потому необходимо принять здесь иную зависимость S от m или n. Но, не разыскивая ее, после нескольких попыток я решился рассчитать по прямому интерполированию, применяя известный способ Лагранжа для интерполирования неявных функций. Полученный результат дан здесь как для удельных весов $S\frac{0^\circ}{4^\circ}$, так и для определителей расширения k.

[1] Хотя Мариньяк еще в 1853 г. указал способ ее получения (§ 44).

$m=$	0.5	1	1.5	2	2.5
$n=$	**200**	**100**	**66.67**	**50**	**40**
$S\frac{0^\circ}{4^\circ}=$	*1.8433*	*1.7945*	*1.7298*	*1.6660*	*1.6103*

$m=$	3	4	5	6	8
$n=$	**3.33**	**25**	**20**	**16.67**	**12.5**
$S\frac{0^\circ}{4^\circ}=$	*1.5632*	*1.4888*	*1.4303*	*1.3868*	*1.3220*

	$m=0.5$	1	2	4	6	8	10
	$n=200$	100	50	25	16.67	12.5	10
$t=$ **10°**	$10000k=5.80$	6.19	5.79	5.65	5.64	5.70	5.78
30°	$=5.59$	6.03	5.62	5.52	5.56	5.66	5.76
50°	$=5.44$	5.80	5.43	5.33	5.40	5.55	5.64
70°	$=5.36$	5.67	5.30	5.25	5.32	5.47	5.62
90°	$=5.20$	5.50	5.18	5.12	5.25	5.42	5.56

Главная особенность в явлении расширения крепких растворов серной кислоты состоит, судя по данным Кремерса, в том, что все растворы от самого крепкого $H^2SO^4 + {}^1/_2H^2O$ до $H^2SO^4 + 10H^2O$ расширяются так, что определитель расширения не возрастает с температурою, как это бывает для воды и всех почти других жидкостей, а, напротив того, падает с ростом температуры, и притом это падение в наибольшей мере развито для раствора $H^2SO^4 + H^2O$, того самого, который способен кристаллизоваться в отлично образованных кристаллах и представляет другие признаки резко определенного химического соединения. *Раствору* $H^2SO^4 + H^2O$ *отвечает наибольший определитель расширения*, и притом как более крепкие растворы, так и слабейшие очень значительно отличаются своим расширением от двуводной серной кислоты $H^2SO^4H^2O = H^4SO^5$, так что нет сомнения в том, что замечаемая разность зависит от сущности дела и не происходит от случайных погрешностей определений. Это видно из первой таблицы данных Кремерса. В пространстве от $c=453.2$ до $c=636.4$ должен лежать maximum расширения, как это заметил уже Кремерс. А состав $H^2SO^4 + H^2O$ отвечает $c=544.44$,

Затем для крепких растворов серной кислоты где-то около $H^2SO^4 + 4H^2O$ лежит место относительного minimum'a модуля расширения. В самом деле, например, при 90° для $m = 2$ и $m = 6$ значения k больше, чем для $m = 4$. Но ни величина этого наименьшего значения, ни его положение недостаточно ясно выражены, чтобы говорить о нем с такою же уверенностью, как о вышеупомянутом наибольшем значении определителя расширения. Притом уд. вес растет с увеличением крепости быстрее, чем здесь уменьшается определитель расширения, а потому рассматриваемый минимум не характерен. С увеличением количества воды m величина определителя расширения приближается к постоянству и при некотором m, большем, чем $m = 10$, надо ждать его постоянства, потому что для воды, как мы знаем, определитель расширения сильно возрастает с температурою. Это ожидание оправдывается данными Кремерса для слабых растворов серной кислоты. Их гораздо меньше у Кремерса, чем данных для крепких растворов, и для них k меняется очень быстро как с температурою, так и с крепостью, а потому мы делаем выводы из шести первых данных, взятых каждое отдельно, и относим их к целым n в формуле $100H^2O + nH^2SO^4$ от $n = 0$ до $n = 10$. Сперва отыскиваем соответственные целым n уд. веса. Данные суть:

$n = 1.49$	2.96	4.98	6.83	9.60	12.4
$\frac{n}{s - s_0} = 27.3$	29.0	30.8	32.8	35.8	38.7

Числа эти так хорошо подходят к прямой, что их общую совокупность можно выразить:

$$\frac{n}{s - s_0} = 25.82 + 1.0356n. \qquad \text{(A)}$$

Чтобы показать удовлетворительность этой формулы, сопоставляем для всех вышенаписанных n уд. веса $S\,\frac{0^\circ}{4^\circ}$:

По опыту	1.0544	1.1020	1.1613	1.2080	1.2681	1.3202
По формуле	1.0544	1.1024	1.1607	1.2076	1.2683	1.3206

Разность не превосходит допустимой погрешности определений, а потому можно принять гиперболическую зависимость, но из этого вовсе не следует заключать ни о применимости ее ко всем растворам, содержащим воду и серную кислоту, ни о том, что гиперболическая зависимость дает естественное выражение изменению плотностей растворов. Формула (A) дает для самой серной кислоты ($n = \infty$) $S = 1.9655$, а опыт около 1.853, для $H^2SO^4H^2O$ ($n = 100$, $m = 1$) формула дает $S = 1.7728$, а опыт, как видели выше, 1.7945. Следовательно, хотя гиперболическая зависимость и выражает в достаточной степени изменение уд. веса слабых растворов серной кислоты, тем не менее она не есть естественное, полное выражение явления и составляет лишь первое приближение, как то мы вывели уже и в предшествующей главе. Особенно же важно заметить, что применимость гиперболической формулы мы встречаем здесь для слабых растворов, а для поваренной соли мы и знаем только слабые растворы (n не более 11), потому и не мудрено, что там гиперболическая зависимость казалась могущею выразить всю совокупность опытных данных. При этом особенное внимание заслуживает, во-первых, то обстоятельство, что степень сродства NaCl и H^2SO^4 к воде весьма неодинакова, как можно судить не только по количеству тепла, развивающегося при растворении, но и по всей совокупности сведений об обоих растворах, а, во-вторых, разительно сходство и в явлениях расширения слабых растворов серной кислоты и растворов поваренной соли. Для этих последних мы уже знаем: 1) возрастание k с концентрациею для низких температур; 2) уменьшение k с концентрациею для высших температур; 3) стремление определителя расширения всех растворов с возрастанием n и t к постоянному предельному числу, которое 4) есть определитель расширения воды и растворов при характерной температуре; 5) постоянство характерной температуры для всяких растворов поваренной соли и 6) постоянный рост k с температурою для слабых растворов. Ничего этого не наблюдается для крепких растворов серной кислоты, и все это повторяется для слабых растворов этого вещества, как видно из прилагаемой

таблицы, где S даны по (A), а k найдены интерполированием, приняв во внимание данные для воды, т. е. для $n=0$:

$m=$		100	50	25	16.67	12.5		10
$n=$		1	2	4	6	8		10
$S\frac{0^{c}}{4^{\circ}}=$		*1.0371*	*1.0716*	*1.1334*	*1.1873*	*1.2345*		*1.2763*
$t=10^{\circ}$	$10000k=$		2.23	3.36	4.75	5.40	5.72	5.76
30°			3.71	4.32	5.11	5.50	5.73	5.75
50°			4.70	4.98	5.31	5.54	5.60	5.64
70°			5.68	5.61	5.65	5.65	5.61	5.57
90°			6.35	6.17	5.95	5.77	5.68	5.55

По совокупности сведений о наблюдениях Кремерса, при всей их относительной точности, все же в последней десятичной (из приведенных для k) должно ждать погрешность, не меньшую ± 0.05, а в некоторых случаях, вероятно, погрешность превышает указанную в несколько раз, так что полная уверенность имеется только в десятитысячных долях k. И если опираться лишь на числа в этом пределе точности, то для слабых растворов серной кислоты, как для растворов поваренной соли, очевидно по отношению к расширению следующее:

1) С возрастанием температуры возрастает и определитель расширения, как это свойственно воде и в некоторой (относительно воды гораздо меньшей) мере всем почти другим жидкостям. Но так как для крепкой серной кислоты до $n=10$ замечается обратное явление, то упомянутое возрастание k с t уменьшается по мере возрастания n или при убыли воды. Близ $n=8$, именно в пределе от $n=6$ до $n=10$, происходит этот переход возрастания k с t в уменьшение. По данным Кремерса нельзя видеть, отвечает ли этот переход какому-либо определенному раствору (например, $H^2SO^4+12H^2O$), или же, как можно думать по данным для $n=8$, есть растворы, у которых k сперва падает, а потом возрастает, или обратно. Необходимы новые наблюдения для того, чтобы решить этот пункт с полною достоверностию.

2) С возрастанием концентрации или величины *n* у слабых растворов серной кислоты *k* растет при всех температурах примерно до 70°, и только при высших температурах с возрастанием *n* величина *k* уменьшается.

3) Характерная температура для слабых растворов серной кислоты лежит поэтому около 70°, что подтверждает ожидание, которое сделано было выше по исследованиям Коппа (§ 32), а потому этим и утверждается то представление о характерной температуре растворов, которое дано в § 17. Только это понятие теперь надо дополнить в том отношении, что здесь реализовано для растворов состава от $H^2SO^4 + 15H^2O$ до $H^2SO^4 + 10H^2O$ явление постоянства *k* с температурою и достигнута наибольшая величина *k*, так как мы выше видели для крепких растворов, что с возрастанием *t* определитель расширения не растет, а падает.

4) Тот определитель расширения, к которому стремятся слабые растворы с возрастанием *t* и *n*, и тот, который свойствен воде при характерной температуре 68—70°, а именно *k* близкий к 0.00057—0.00058, не есть наибольший возможный для растворов серной кислоты, потому что высший отвечает $H^2SO^4H^2O$, и он при 10° = 0.00062. Следовательно, неосновательно было бы считать слабые растворы серной кислоты за такие, в которых содержится некоторое одно соединение $H^2SO^4qH^2O$.

Другие выводы и замечания, основанные на изучении расширения растворов серной кислоты, удобнее сделать, сведя в одно все известные в этом отношении лучшие наблюдения, которые должны указать степень доверия к выводам, основанным лишь на числах Кремерса, давшего наибольший фактический материал.

§ 34. Ряд систематических данных о расширении как растворов серной кислоты, так и ее самой, дал Мариньяк в 1870 г. в «Женевском Архиве» (§§ 19 и 23). Его наблюдения им самим сведены в следующую таблицу, показывающую удельные веса *S* при *t* для растворов состава $H^2SO^4 + mH^2O$:

$m=0$	$S=1.85289-0.0010654t+0.000001321t^2$
5	$1.42987-0.0008201t+0.000000739t^2$
10	$1.27575-0.0007479t+0.000000491t^2$
15	$1.20381-0.0006771t+0.000000162t^2$
25	$1.13370-0.0005254t-0.000000691t^2$
50	$1.07163-0.0003034t-0.000002636t^2$
100	$1.03721-0.0001511t-0.000004191t^2$
200	$1.01919-0.0000640t-0.000004983t^2$
400	$1.01001-0.0000380t-0.000004912t^2$

Так как k по условию равно $-\frac{dS}{S_0 dt}$, то если $S=A+Bt+Ct^2$, то $k=-\frac{B}{S_0}-\frac{2Ct}{S_0}$, а потому легко найти значения k, что и сделано в следующей таблице, где даны k для t от 0 до 30°, потому что Мариньяк далее не наблюдал расширений:

m	n	$S\frac{0°}{4°}$	0°	10°	20°	30°
$m=0$	$n=\infty$	*1.8529*	$10000k=5.75$	5.61	5.46	5.32
5	20	*1.4299*	5.73	5.63	5.53	5.42
10	10	*1.2757*	5.86	5.78	5.71	5.69
15	6.67	*1.2038*	5.62	5.60	5.57	5.50
25	4	*1.1337*	4.63	4.76	4.88	5.01
50	2	*1.0716*	2.83	3.32	3.81	4.37
100	1	*1.0372*	1.46	2.26	3.07	3.88
200	0.5	*1.0192*	0.63	1.61	2.58	3.56
400	0.25	*1.0100*	0.35	1.32	2.29	3.24

Как общая картина расширения, так и отдельные из этих данных подтверждают числа Кремерса и вытекающие из них выводы. Главное отличие видно лишь в том, что данные Мариньяка указывают на уменьшение определителя с возрастанием t даже при $m=15$, так что только начиная от $m=25$, несомненно, k возрастает при повышении температуры, по исследованиям же Кремерса можно было ждать, что эта перемена совершается ранее, а именно около $m=12$ или 15. Но в этих областях расширение так мало изменчиво, что только особо тщательные наблюдения могут решить, где именно происходит упомянутая перемена.

§ 35. Гротриан в «Анналах Поггендорфа» (*160*, 247, 1877), определяя вязкость многих растворов, наблюдал и их плотности и расширения, но не указал, сделана ли поправка на взвешивание в воздухе и отнесены ли уд. веса к воде при 4°, так что можно думать, что за единицу взята вода при той же температуре. Однако в позднейшей своей статье (Wied. Ann., *8*, 539, 1879) автор явно говорит о том утвердительно, что дает уд. веса, отнесенные к воде 4° и к пустоте. В этой статье Гротриана процентный состав серной кислоты не определен, а только даны уд. веса S при $\frac{t^\circ}{4^\circ}$ для крепкой серной кислоты пяти концентраций, а именно:

t	S	t	S	t	S	t	S	t	S
15.05°	1.5001	14.73°	1.6193	13.67°	1.7558	16.57°	1.7823	17.55°	1.8009
26.85°	1.4902	26.36°	1.6087	27.31°	1.7414	27.97°	1.7697	27.96°	1.7897
37.26°	1.4815	37.07°	1.5989	36.45°	1.7316	40.08°	1.7570	39.68°	1.7774

Отсюда выводим, что данным $S\frac{0^\circ}{4^\circ}$ соответствуют следующие средние коэффициенты изменения уд. веса K и определители расширения k, при температуре от 15 до 40°:

$S\frac{0^\circ}{4^\circ}=$	1.513	1.633	1.770	1.800	1.820
$10000K=$	—8.37	—9.13	—10.64	—10.77	—10.65
$10000k=$	5.53	5.59	6.01	5.98	5.85

Сличая эти выводы с данными Кремерса (§ 33), видим полное сходство результатов. А потому, служа подтверждением наблюдений Кремерса, числа Гротриана не дают ничего нового. Тем не менее приведем и первые наблюдения Гротриана, где даны проценты и уд. веса также для трех температур:

	$p=$ 10.00		20.57		30.70		40.07
	$n=$ **2.04**		**4.76**		**8.14**		**12.28**
t	S	t	S	t	S	t	S
9.72°	1.0694	9.65°	1.1485	10.37°	1.2292	9.64°	1.3116
19.70°	1.0654	18.42°	1.1433	19.43°	1.2229	19.71°	1.3040
39.17°	1.0563	40.01°	1.1295	39.52°	1.2085	40.97°	1.2878
$S\frac{0^\circ}{4^\circ}=$	*1.0721*		*1.1548*		*1.2364*		*1.3197*

А также для $p = 66.30$ или $n = 36.14$; $S\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.5806$ получено:

$t =$	9.74°	18.38	40.01°	$s = 1.5719$	1.5640	1.5439
	10°	$10000k = 3.2$	5.3	5.6	6.0	5.7
	30°	$= 4.3$	5.6	5.7	5.8	5.9

Выведенные значения k очень близки к данным Кремерса и Мариньяка, а потому можно ограничиться указанием на данные Гротриана, как на согласные с более полными другими наблюдениями, касающимися расширения растворов серной кислоты.

Оствальд (J. prakt Chem., *16*, 385, 1877) для серной кислоты, содержащей на 1000 г раствора $\frac{1}{2}$ граммовой частицы серной кислоты или 49 г имеющей уд. вес[1] $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ (в пустоте) 1.03265, дает следующие изменения объема v с температурою:

$d\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.03265$;		0°	20°	40°	60°
$p =$	4.9	$v = 1$	1.004477	1.012033	1.021966
$S\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.03547$		10°	30°	50°	
$n =$	0.946	$10000k = 2.23$	3.71	4.76	

Числа Оствальда подтверждают наблюдения Мариньяка (§ 34) по отношению к раствору, у которого $n = 1$, а потому руководиться в выводе, очевидно, достаточно числами Кремерса и Мариньяка для всех растворов, начиная от воды до H^2SO^4.

§ 36. Винклер доставил ряд наблюдений над плотностями и расширениями дымящей серной кислоты. Они взяты мною из сочинения Винклера «Die Massanalyse» (Freiberg, 1883, стр. 93). Не указано и остается найти, при какой температуре вода принята за единицу и сделана ли поправка на взвешивание в воздухе. Приводим подлинные данные Винклера для серной

[1] Беру среднее из четырех близких между собою данных Оствальда (l. c., а также *18*, 328) для уд. объемов раствора.

кислоты, причем p_1 означает процентное содержание серного ангидрида SO^2:

	15°	20°	25°	30°	35°	
$d=$	1.8417	1.8371	1.8323	1.8287	1.8240	$p_1=$ 76.67
	1.8427	1.8378	1.8333	1.8295	1.8249	77.49
	1.8428	1.8388	1.8351	1.8302	1.8255	78.34
	1.8437	1.8390	1.8346	1.8300	1.8257	79.04
	1.8427	1.8386	1.8351	1.8297	1.8250	79.99
	1.8420	1.8372	1.8326	1.8281	1.8234	80.46
	1.8398	1.8350	1.8305	1.8263	1.8218	80.94
	1.8446	1.8400	1.8353	1.8307	1.8262	81.37
	1.8509	1.8466	1.8418	1.8371	1.8324	81.91
	1.8571	1.8522	1.8476	1.8432	1.8385	82.17
	1.8697	1.8647	1.8595	1.8545	1.8498	82.94
	1.8790	1.8742	1.8687	1.8640	1.8592	83.25
	1.8875	1.8823	1.8767	1.8713	1.8661	83.84
	1.8942	1.8888	1.8833	1.8775	1.8722	84.12
	1.8990	1.8940	1.8990	1.8830	1.8772	84.33
	1.9034	1.8984	1.8930	1.8874	1.8820	84.67
	1.9072	1.9021	1.8950	1.8900	1.8845	84.82
	1.9095	1.9042	1.8986	1.8932	1.8866	84.99
	1.9121	1.9053	1.8993	1.8948	1.8892	85.14
	1.9250	1.9193	1.9135	1.9082	1.9023	85.54
	1.9290	1.9236	1.9183	1.9129	1.9073	85.68
	1.9368	1.9310	1.9250	1.9187	1.9122	85.88
	1.9447	1.9392	1.9334	1.9279	1.9222	86.51
	1.9520	1.9465	1.9402	1.9338	1.9278	86.72
	1.9584	1.9528	1.9466	1.9406	1.9340	87.03
	1.9632	1.9573	1.9518	1.9457	1.9398	87.46
	Крист.	Крист.	1.9740	1.9666	1.9740	88.00

Чтобы свести эти числа к общеупотребительным нормам, заметим, прежде всего, что составу нормальной кислоты H^2SO^4 отвечает содержание 81.63% ангидрида, пиросерной кислоте $H^2S^2O^7$ 89.88% SO^3, а потому таблица Винклера, не достигая до $H^2S^2O^7$, дает плотности при содержании воды большем, чем в нормальном гидрате, но меньшем, чем в той наиболее крепкой серной кислоте ($c=1388$, $n=312$), которая встречается у Кремерса.

Поэтому можно руководиться для сравнения лишь данными Мариньяка для нормальной серной кислоты (§ 34, $m=0$) H^2SO^4. Они дают ее уд. вес, отнесенный к воде при 4° и исправленный на взвешивание в воздухе.

$$15° = 1.8372;\quad 20° = 1.8321;\quad 25° = 1.8271;\quad 30° = 1.8221$$

Для такой же кислоты H^2SO^4 таблица Винклера по интерполированию ($p = 81.63$) дает плотности:

$$15° = 1.8479;\quad 20° = 1.8425;\quad 25° = 1.8382;\quad 30° = 1.8333$$

Разность тех и других чисел почти постоянна, изменяется только от 0.0104 до 0.0112. Постоянство это показывает, что уд. веса Винклера отнесены к воде при некоторой постоянной температуре. Но даже если допустить, что вода при 20° принята за единицу, т. е. допустить, что поправка уд. веса для приведения к пустоте и к воде в $4° = -0.0042$, то все-таки разноречие превосходит всякую вероятность возможных погрешностей. Очевидно из хода наблюдений Винклера, и, надо думать, судя по тщательности исследований этого известного фрейбергского ученого, что данные произведены с большою аккуратностию и даже если уд. веса определялись ареометром, сколько-либо выверенным, нельзя ждать той погрешности $+0.005$, какая здесь получилась в уд. весах. Поэтому, принимая во внимание, что таблица Винклера назначена для практики, остается одно вероятное объяснение — нечистота исходной кислоты или, иными словами, что числа Винклера относятся к заводской кислоте, содержавшей подмеси. Это предположение вполне оправдывается числами Винклера. А потому пойдем особым путем. Мы увидим вскоре, что нормальная серная кислота H^2SO^4 увеличиваеся в уд. весе не только от прибавления серного ангидрида, но и от малого количества воды, пока ее количество не превосходит $2^0/_0$, как показывают, несомненно, современные сведения об этом предмете. Это показывает, что H^2SO^4 отвечает наименьший уд. вес среди близких к ней по составу растворов SO^3 и H^2O. По таблице же

Винклера наименьший уд. вес оказывается свойственным, при всех температурах, кислоте, содержащей около 80.94% SO^3. Очевидно поэтому, что вместо числа 80.94% должно поставить 81.63% SO^3, так как оно отвечает H^2SO^4 и наименьшему уд. весу. Наименьшая плотность по таблице Винклера равна:

$$15° = 1.8398;\ 20° = 1.8350;\ 25° = 1.8305;\ 30° = 1.8263$$

Разность их от чисел Мариньяка для H^2SO^4 равна:

$$15° = 0.0026;\ 20° = 0.0029;\ 25° = 0.0034;\ 30° = 0.0042$$

Эта разность в пределе возможных погрешностей определения уд. весов объясняется следующими предположениями, которые, мне кажется, можно допустить с полным правом: 1) предположим, во-первых, что Винклер не исправил своих чисел по отношению к взвешиванию в воздухе, что легко допустить, потому что он назначил свою таблицу для технического пользования при производстве дымящей серной кислоты, а в технике чаще всего не делают поправки на взвешивание в воздухе. Тогда из всех его чисел для H^2SO^4 должно вычесть 0.0010 (§ 11); 2) сделаем вторую гипотезу, что он принял воду при 15° за единицу, тогда надо из чисел Винклера вычесть еще 0.0016 (§ 12). Весьма часто, особенно в технических исследованиях немецких ученых, именно 15° принимается за нормальную температуру, и притом Винклер с нее начинает свою таблицу, чем до некоторой степени и дает указание на принятую им норму; 3) допустим, наконец, что Винклер, приняв 15° за норму, не делал поправки на расширение стеклянных приборов, в которых делал свои определения уд. весов, что также в технических исследованиях часто допускается. Тогда все уд. веса Винклера должно разделить на $1 + at$ и умножить на $1 + a15$, где a есть коэффициент расширения стекла, близкий к 0.000027. Это дает при $t°$ поправку, близкую к $-da\,(t - 15)$; при 20° она $= -0.0002$, при 25° $= -0.0005$, при 30° она $= -0.0007$. Введя на основании этих трех предположений поправки в числа Винклера, получаем наименьшие его уд. веса, ис-

правленные на взвешивание в воздухе и отнесенные к воде при 4°:

$$\frac{15^\circ}{4^\circ}=1.8372;\quad \frac{20^\circ}{4^\circ}=1.8322;\quad \frac{25^\circ}{4^\circ}=1.8274;\quad \frac{30^\circ}{4^\circ}=1.8230$$

После таких поправок разность этих чисел от данных Мариньяка для H^2SO^4 при соответственных температурах равна:

0.0000 0.0001 0.0003 0.0009

Такие малые разности, до некоторой степени оправдывая сделанные предположения, заставляют считать, что анализы Винклера давали ему процент SO^4 меньший, чем в действительности, и именно в отношении 80.94 к 81.63 или 1 к 1.0086. Не вдаваясь в разбор причин такого уклонения и думая, что его возможно объяснить подмесями и приемами анализа, описываемыми Винклером в его вышеназванном сочинении, я прямо присовокупил к трем вышеисчисленным предположениям четвертое, касающееся титра кислот, и все проценты умножил на 1.0086. Чтобы сделать затем исправленные числа Винклера удобосравнимыми с числами других наблюдателей, я выразил состав растворов формулою $SO^3+m_1H^2O$. Очевидно, во-первых, что $m=m_1-1$, если растворы выразить формулою $H^2SO^4+mH^2O$, как сделано это ранее, а во-вторых, судя по формуле, $m_1 18:80=100-p_0:p_0$, где p_0 есть истинный, по нашей четвертой гипотезе, процент серного ангидрида. А так как этот p_0 по ней $=1.0086\ p_1$, где p_1 есть процент, данный Винклером, то $m_1=\frac{440.62}{p_1}-4.444$.

Вычисленные таким образом числа даны в следующей таблице. Для сокращения количества цифр из каждых трех[1] соседних чисел Винклера взяты средние. Это возможно не только вследствие близости соседних чисел, но и потому, что в пределе возможных и вероятных погрешностей допущение среднего в близких числах не может повлечь за собою увеличения погреш-

[1] Только последний ряд взят как среднее из двух, не принимая во внимание той кислоты, которая уже при 20° кристаллизуется.

ности, а скорее поведет к ее уменьшению, так как в среднем сгладятся ошибки отдельных наблюдений. Данные для первых шести концентраций не приведены, потому что относятся к крепкой, но не дымящей серной кислоте, а числа Винклера имеют интерес только для этой последней.

m_1	$S\frac{15°}{4°}$	$S\frac{20°}{4°}$	$S\frac{25°}{4°}$	$S\frac{30°}{4°}$	$S\frac{35°}{4°}$
0.97	1.8425	1.8377	1.8328	1.8284	1.8232
0.88	1.8660	1.8609	1.8558	1.8506	1.8456
0.80	1.8909	1.8855	1.8798	1.8739	1.8681
0.75	1.9040	1.8987	1.8923	1.8868	1.8807
0.71	1.9193	1.9132	1.9072	1.9019	1.8959
0.66	1.9417	1.9359	1.9296	1.9233	1.9167
0.61	1.8580	1.9521	1.9460	1.9397	1.9331

Эти числа дают возможность узнать, конечно чрез эксполирование, уд. вес при $\frac{0°}{4°}$. Эксполирование потому здесь возможно, что разности уд. весов, отвечающие перемене температуры на 5°, изменяются мало и довольно правильно. Например, для первой и последней кислот они равны в десятитысячных:

48	49	44	52
59	61	63	66

Таким образом составлена следующая таблица, где даны уд. веса при 0, 20 и 40°, соответственные содержанию каждой десятой доли частицы воды. А по этим данным выведены и величины определителя расширения. Для удобства сравнения по данным Мариньяка приведены числа, относящиеся к нормальной кислоте H^2SO^4, у которой $m_1 = 1$:

	$t = 0°$	$t = 20°$	$t = 40°$	10°	30°
$m_1 = 1$	$S\frac{t°}{4°}$ *1.8529*	1.8321	1.8123	$10000k = 5.61$	5.32
0.9	*1.8773*	1.8565	1.8352	5.6	5.3
0.8	*1.9075*	1.8855	1.8628	5.8	5.6
0.7	*1.9430*	1.9195	1.8950	6.1	6.3
0.6	*1.9793*	1.9549	1.9290	6.2	6.5

Цифры эти показывают, что дымящая серная кислота, будучи тяжелее водной, расширяется почти так же, как крепкая серная кислота, и по мере возрастания содержания ангидрида расширяемость увеличивается и становится такою, как у обычных жидкостей, т. е. определитель расширения растет вместе с температурою, а не уменьшается, как у крепкой водной кислоты. Однако, так как наш результат получен чрез ряд предположений, то он может приобрести значение уверенности только чрез какую-либо проверку.

Такую проверку дают наблюдения В. Кольрауша, помещенные в «Анналах» Видемана (*17*, 82, 1882). Он определял при 18° уд. вес крепкой серной кислоты и ее растворов с небольшим содержанием воды и серного ангидрида, выражая состав процентным содержанием H^2SO^4, а для пяти таких растворов определил изменение уд. веса с температурою, а именно, исходя из уд. веса при 18°. Если этот последний означим S_{18}, то уд. вес при t будет $= S_{18}\ [1 - \beta(t - 18)]$ по способу выражения В. Кольрауша. Он дает именно состав, величины β и уд. вес при 18°:

p	$= 96.00\%$	96.87%	98.00%	99.98%	101.12%	H^2SO^4
S_{18}	$= 1.8372$	1.8385	1.8379	1.8422	1.8610	
β	$= 0.00055$	0.00055	0.00055	0.00057	0.00057	

Не останавливаясь над уд. весами, потому что этот предмет мы станем разбирать далее, заметим только, что сам автор прямо говорит, что в уд. весах можно ожидать погрешности $\pm$ 0.0002. Поэтому и в β можно ждать погрешности до $\pm$ 0.00002, если предел применимости данных β определяем при температурах $18 \pm 5°$. В этой степени точности числа В. Кольрауша согласуются с данными Мариньяка и Винклера. Чтобы сделать сличение, достаточно сказать, во-первых, что β Кольрауша, в пределах его погрешностей, тождественна с определителем расширения k при 18°,[1]

[1] Строго говоря при 18° $k = \beta \cdot \frac{S_{18}}{S_0}$, где S_0 — уд. вес при 0°. Но частное $\frac{S_{18}}{S_0}$ приближенно $= 0.99$, а так как точность в β не более 0.04 его величины, то можно принять $k = \beta$.

во-вторых, что из p процентов H^2SO^4, данных Кольраушем, легко найти m_1 в формуле $SO^3 + m_1H^2O$, потому что в H^2SO^4 содержится 81.63% SO^3, следовательно:

$$p \cdot 08163 : 100 = 80 : (80 + m_1 \cdot 18),$$

откуда

$$m_1 = 4.444\left(\frac{100}{p \cdot 0.8163} - 1\right).$$

Отсюда, если $p = 101.12$, то $m_1 = 0.94$. По данным Винклера, для $m_1 = 0.94$ и для $t = 18°$ должно ждать такого же определителя расширения, как для нормальной кислоты и близкого к 0.00056. Это именно и дает Кольрауш, чем и подтверждается, хотя до некоторой степени, справедливость сделанных нами выводов из чисел Винклера.[1]

§ 37. Теперь мы можем сделать свод данных о расширении растворов серной кислоты, взяв во внимание выводы из наблюдений Мариньяка, Кремерса и Винклера. Числа Мариньяка я считаю наиболее достоверными, а потому им придаю двойной вес [43] сравнительно с Кремерсом, когда приходится брать среднее. Только те числа и даны с двумя десятичными, которые отвечают наблюдениям Мариньяка, прочие с одною десятичною, считая, конечно, не абсолютные значения k, а умноженные на 10 000:

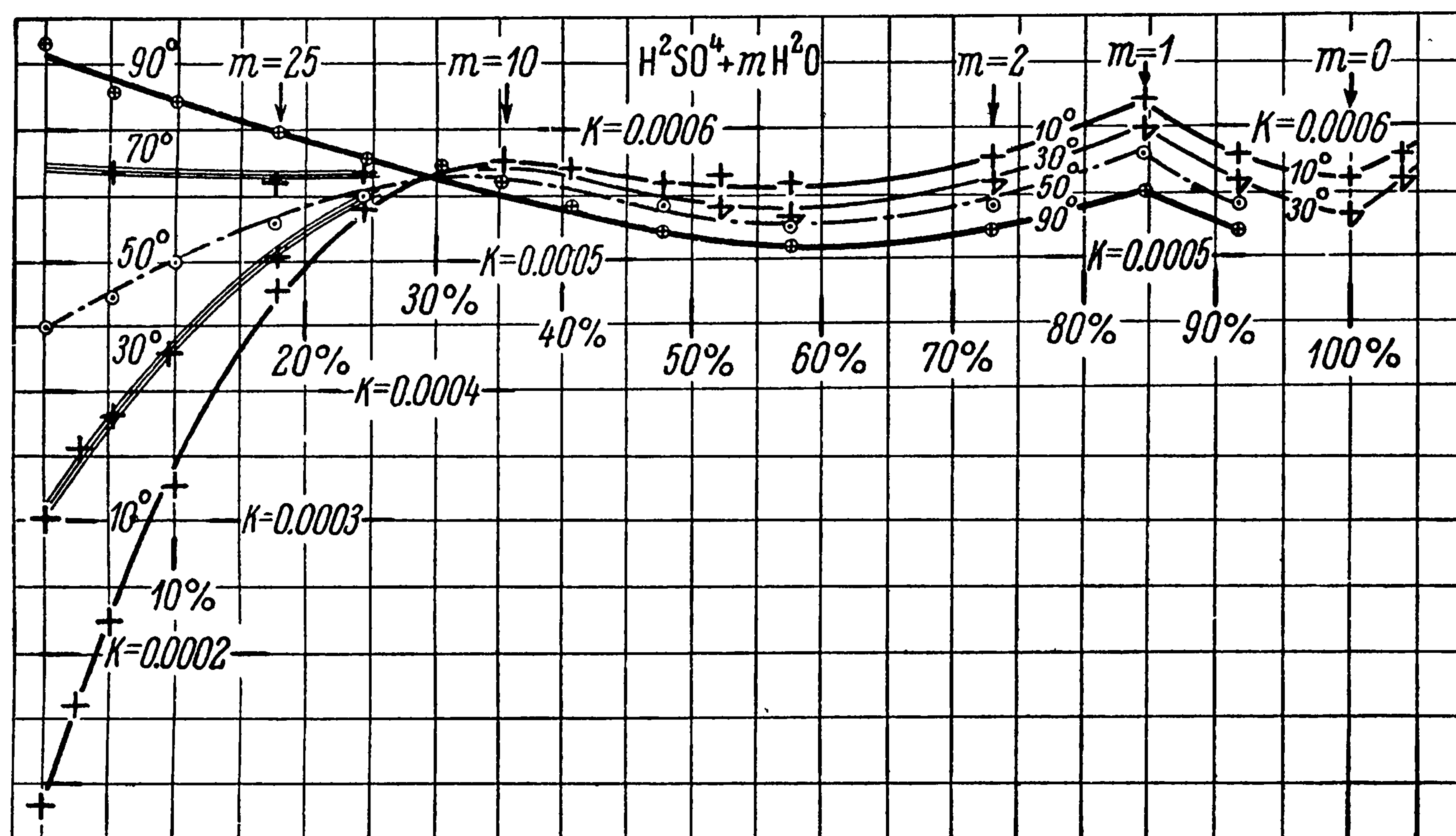
p		$t = 10°$	$t = 30°$	$t = 50°$	$t = 70°$	$t = 90°$	$S\frac{0°}{4°}$
0.0	H^2O $10000k =$	0.85	3.0	4.5	5.8	6.6	0.99987
2.65	$m = 200$[2]	1.61	3.56	—	—	—	1.0192
5.16	100	2.25	3.82	4.7	5.7	6.3	1.0372
9.82	50	3.33	4.31	5.0	5.6	6.2	1.0716
17.88	25	4.76	5.04	5.3	5.6	6.0	1.1336

[1] Считаю не излишним сказать, что о неполных и, очевидно, несовершенных наблюдениях В. Кольрауша над расширением серной кислоты я бы не упоминал вовсе, по принятым мною принципам изложения, если бы они не оказалися бы полезными для утверждения наблюдений Винклера.

[2] Процентное содержание H^2SO^4 связано с частичным количеством m воды (в формуле $H^2SO^4 + mH^2O$) равенством $9800 = p\ (98 + 18m)$, откуда $p = \frac{100}{1 + m\ 0.18365}$, $m = \frac{5.4444\ (100 - p)}{p}$.

p		$t=10°$	$t=30°$	$t=50°$	$t=70°$	$t=90°$	$S\frac{0°}{4°}$
24.62	$m=16\frac{2}{3}$	5.4	5.5	5.5	5.7	5.8	1.1870
30.34	$12\frac{1}{2}$	5.7	5.7	5.6	5.6	5.7	1.2345
35.25	10	5.77	5.71	5.6	5.6	5.6	1.2760
40.50	8	5.7	5.7	5.6	5.5	5.4	1.3229
47.58	6	5.6	5.6	5.4	5.3	5.2	1.3886
52.13	5	5.63	5.42	—	—	—	1.4306
57.65	4	5.6	5.3	5.3	5.2	5.1	1.4889
73.13	2	5.8	5.6	5.4	5.3	5.2	1.6655
84.48	1	6.2	6.0	5.8	5.7	5.5	1.7943
91.59	0.5	5.8	5.6	5.4	5.4	5.2	1.8435
100	H^2SO^4	$10000k=5.61$	5.32	—	—	—	1.8528
103.8	$m=-\frac{1}{5}$	5.8	5.6	—	—	—	1.9075
107.9	$-\frac{2}{5}$	6.2	6.5	—	—	—	1.9793

Эти данные нанесены на прилагаемую диаграмму причем ординатами служат 10 000 k, а абсциссами проценты H^2SO^4. Чрез



Изменение определителя расширения k (ординаты) растворов серной кислоты по процентному содержанию (абсциссы) H^2SO^4 на основании совокупности известных наблюдений.

отдельные точки, данные опытами, проведены возможно стройные кривые, позволяющие находить определитель для промежуточных растворов и регулирующие погрешности, свойственные наблюдениям.

Для воды определитель расширения k быстро растет с температурою. Прибавка к воде серной кислоты, как и солей, увеличивает k для температур низших, чем характерная, и уменьшает для высших, так что мало-помалу, с увеличением содержания серной кислоты, определитель расширения приближается к постоянству, т. е. остается одним и тем же при разных температурах. Близ 30% H^2SO^4 достигается это постоянство, т. е. получается раствор, точно следующий выражению: $S = S_0 - Kt$ или $= S_0\ (1 - kt)$, где k есть величина, близкая к 0.00057. Какому именно составу отвечает такое постоянство определителя расширения — сказать ныне нельзя с точностию, потому что близ этого состава k изменяется мало, не только с переменою t, но и с переменою состава. Данные опытов явно указывают, что при $m = 16$ значения k возрастают с t, а при $m = 8$ уменьшаются почти в той же мере, а около $m = 12\frac{1}{2}$ остаются постоянными, так что постоянство k отвечает составу, близкому к $2H^2SO^4 25H^2O$, соответствующему 30.34%. При этом прежде всего необходимо заметить, что уже, судя по данным Перкса (§ 31) и Коппа (§ 32), можно было ждать постоянства k тогда, когда он достигает величины между 0.00055 и 0.00057, т. е. такой, которая свойственна воде около 70°. Так оно и вышло при изучении частностей. С другой стороны, обширные исследования Ф. и В. Кольраушей[1] над гальванопроводностию растворов серной кислоты показывают, что около того же состава ($p = 30.4$) достигается наибольшая проводимость [44] тока между всеми растворами серной кислоты.

Для меня не подлежит ни малейшему сомнению, что изучение растворов должно, во-первых, связать разнообразнейшие физиче-

---

[1] Выводы можно видеть в Wiedemann's Annalen (*26*, 206, 1885).

ские и химические свойства веществ в такой общей связи, какую ум видит давно, но какую в растворах удобно уловить, во-вторых, что лишь с изучением многих свойств растворов можно будет сделать уверенное суждение об их химическом строении. Тем не менее, указав здесь вскользь связь расширяемости с гальванопроводностию, я считаю невозможным, по характеру этого исследования, ни вдаваться в развитие и обобщение этого частного сближения, ни останавливаться подробно и везде над связью различных свойств с расширением и изменением плотности, а потому, [делая местами указания о взаимной связи свойств растворов, я стану иметь в виду лишь главную цель исследования — уд. веса растворов и их изменение с составом и температурою.

Итак, начиная от воды до $H^2SO^4\ 12\frac{1}{2}\ H^2O$, растворы серной кислоты расширяются подобно тому, как растворы поваренной соли. Но для нее не достигается (и достижим ли — не очевидно) даже в самом насыщенном растворе постоянство определителя расширения, а здесь достигается около 30.3% H^2SO^4. Для всех растворов, более крепких, чем указанный, вплоть до очень сильно дымящей кислоты (около до $3H^2SO^42SO^3$), все растворы расширяются так, что для каждого из них, с повышением температуры, величина k уменьшается. Быстрота этого уменьшения, начиная от $H^2SO^4 12\frac{1}{2}\ H^2O$, растет по мере приближения к двугидрату $H^2SO^4H^2O$. В то же время абсолютная величина k, сперва слабо уменьшающаяся (примерно до $H^2SO^44H^2O$), а потом возрастающая, достигает при образовании двуводной серной кислоты $H^2SO^4H^2O = H^4SO^5$ ($m = 1$) наибольшего значения при всех температурах. Притом чертеж (также § 33), по-видимому, показывает, что этот максимум выражен довольно ясно, яснее, чем состав, отвечающий постоянству k. Так как гидрат H^4SO^5, во-первых, отдельно отлично и легко кристаллизуется; во-вторых, он отвечает составу многих солей, содержащих пай трудно выделяемой воды, например $MgSO^4H^2O$, и в третьих, так как и в других свойствах он выступает явственно, то здесь не подлежит сомнению,

что в явлении участвуют те самые силы, которые вызывают образование определенных химических соединений.[1]

При более значительном содержании SO^3, чем в двугидрате, растворы серной кислоты представляют опять уменьшение как в характере изменений k, так и в абсолютной величине. Эта последняя достигает наименьшего значения около нормального гидрата H^2SO^4. За ним, т. е. в сторону дымящей серной кислоты, значения k опять возрастают. Но где именно лежит minimum — не ясно, по недостатку подробных исследований: при H^2SO^4 или при той кислоте, содержащей около 2% воды, которая получается при испарении и перегонке и есть тело прочнейшее из всех соседних растворов. Мне кажется, что именно для этой последней (2% лишней воды против H^2SO^4) всего вероятнее ожидать наименьшего значения k, тем более, что ей отвечает, как далее увидим, наибольший уд. вес между соседними по составу растворами.

Подобно тому, как для растворов поваренной соли (§ 20) значения k представляют приближенно гиперболическую зависимость от m, так и здесь для слабых растворов применима в первом приближении та же зависимость, например, при $0°: \frac{1}{k-0.85} = 0.11 + 0.006\,m$, при $90°: \frac{1}{6.6-k} = 1.04 + 0.025\,m$. И, как для растворов соли, для слабых растворов серной кислоты можно считать характерную температуру (§ 17) неизменяющеюся с концентрациею. Но оба эти приближения к действительности пере-

[1] Сверх того, следует заметить, что гидрат $H^2SO^4H^2O$ есть еще неполный из возможных, судя по современным нашим сведениям об этом предмете. Если серную кислоту выразить формулою $SO^2(OH)^2$, то становится очевидным, что она есть как бы ангидридная кислота, которая с $2H^2O$ лишь дает полнейший возможный гидрат: $S(OH)^6 = H^2SO^42H^2O$, следовательво H^4SO^5 есть промежуточный гидрат $SO(OH)^4$. Конечно, сере не отвечает ни SH^6, ни SH^4, но она, как известно, стремится дать если не SCl^6, то SCl^4, тело очень непрочное, но имеющее свою самостоятельность в такой же мере, как SCl^2. В образовании гидратов $SO^2(OH)^2$ и $SO(HO)^4$ видна поэтому та же склонность, элементарным атомам серы свойственная, и они непрочны, хоть в другой мере, чем SCl^2 и SCl^4.

стают прилагаться к растворам, содержащим менее $12H^2O$ на H^2SO^4. Отсюда, мне кажется, можно уже вывести, что для определителя расширения, как для уд. весов (и других свойств), некоторая степень простоты, наблюдаемая (или только приближенно справедливая) в растворах, много воды содержащих, не составляет истинного закона явлений растворения, а есть не более, как первое приближение, зависящее от преобладания массы воды.

Важнее всего обратить внимание на то, что исследование изменений определителя расширения указывает на два определенных соединения: H^2SO^4 или очень к ней близкий раствор, отличающийся относительным minimum'ом, и на $H^2SO^4H^2O$ — представляющий maximum. Но эти определенные соединения во многих отношениях выдаются своими явными и характерными признаками. Очевидно, значит, что исследование определителя расширения, как изучение всяких других свойств, может указать на определенные химические соединения между растворами. Указание это выражается тем, что при некотором составе достигается такое изменение свойств, которое составляет явно обозначенную *особую точку* в кривой, выражающей зависимость свойства от перемены состава.

С другой стороны, очевидно, что промежуточные тела, например все слабые растворы, не могут быть рассматриваемы, как сопоставления воды с некоторым определенным соединением, например с $H^2SO^4H^2O$. В самом деле при 10° у воды $k = 0.00008$, у $H^2SO^4H^2O$ $k = 0.000062$, и все промежуточные растворы имеют значения k между указанными пределами. Но в промежутке есть свой maximum около $m = 10$ и свой minimum около $m = 5$, чего бы не случилось, если бы слабые растворы содержали лишь воду и $H^2SO^4H^2O$. То же можно сказать и о гипотезе содержания в растворах H^2SO^4 или SO^3 или другого какого-либо соединения. Химизм выразился здесь, как выражается часто и в других случаях, образованием нескольких определенных соединений, распределенных в среде всевозможных отношений между телами, раствор образующими.

§ 38. В практическом отношении выше разобранные значения определителя расширения дают возможность прямо выводить объемы, отвечающие температурам, и определять изменение уд. веса с температурой. К этому последнему мы возвратимся, изучив перемену уд. веса с составом, а относительно изменения объемов заметим, что в § 20 дан способ нахождения объемов, когда определители известны.

Но считаю не излишним объяснить еще раз эти отношения в примерах, тем более, что для серной кислоты мы можем взять три характерных раствора, для которых k растет с температурою, уменьшается с нею и остается постоянным, т. е. когда в равенстве $k=a+bt$ при a — положительной величине, b или положительная, или равна нулю, или отрицательна, как видим: 1) у $H^2SO^4 25H^2O$, потому что для нее очень близко к действительности $10000k=4.59+0.015t$; 2) у раствора $H^2SO^4 12\frac{1}{2}H^2O$ можно принять $10000k=5.66$, а 3) для $H^2SO^4H^2O$ положить $10000k=6.28-0.0088t$. Так как, по условию и по способу нахождения, $k=-\frac{dS}{S_0dt}$, то, по интегрировании, зная, что $k=$ $=a+bt$ и что при 0° объем принимается $=1$, получим сперва: $S=S_0(1-at-\frac{1}{2}bt^2)$, а затем, что $v=\frac{1}{(1-at-\frac{1}{2}bt^2)}$, а потому легко составить таблицу изменения объемов:

$H^2SO^4mH^2O$	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$m=25$	$v=10000$	10096	10199	10312	10433	10564
12.5	10000	10114	10232	10352	10474	10600
1	10000	10125	10250	10374	10498	10620

Сверх этого замечания, дозволяющего нам по рассмотрении определителя расширения не говорить особо об изменении объемов, считаю не излишним указать на то, что для серной кислоты — для многих растворов, если k не постоянно, то в пределе ошибок обычных определений его изменения можно выразить линейным уравнением $k=a+bt$. Если же его допустить, то не только S и v находятся легко по известным постоянным a и b, но и обратно, эти постоянные a и b легко и точно разыски-

ваются по трем данным опыта. Необходимо иметь три уд. веса или три объема при t_1, t_2 и t_3. Если объем при $0° = 1$, то, конечно, достаточно двух данных. Пусть, например, дано, что при 0° объем $= 1$, при $t_1 = v_1$ и при t_2 он $= v_2$, тогда при $\frac{1}{2} t_1$ значение $k = \frac{1 - \frac{1}{v_1}}{t_1}$, а при температуре средней между t_1 и t_2, т. е. при $\frac{t_1 + t_2}{2}$.

$$k = \frac{\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}}{t_2 - t_1} \quad \text{или} \quad k = \frac{S_1 - S_2}{S_0 (t_2 - t_1)}.$$

В пределах той степени точности, до которой достигают лучшие из существующих определений уд. веса растворов, а именно, ± 0.0003, и в том ограниченном пределе температур (не более 40—60°), в котором мы желаем установить достоверность данных, вполне возможно принять, что $k = a + bt$ или, что все равно, $S = S_0 \left(1 - at - \frac{1}{2} bt^2\right)$, потому что не только для крепких растворов, но даже и для самой воды такое выражение оказывается достаточным. Действительно, примем, что у нее наибольшая плотность лежит при 4°, тогда $S = 1$, а при 20° $S = 0.99826$ (§ 12). Так как при 4° $k = 0$, следовательно, $a = -4b$. Следовательно, имеем два уравнения, для 4° и для 20°: 1) $1 = S_0 (1 + 16b - 8b)$ и 2) $0.99826 = S_0 (1 + 80b - 200b)$, откуда $b = 0.00001438$ и $S_0 = 0.99988$, а потому $10000k = -0.5752 + 0.1438t$:

$$S = 0.99988 (1 + 0.00005752t - 0.00000719t^2).$$

		0°	4°	10°	20°	25°
По опыту	$S =$	0.99987	1	0.99974	0.99826	0.99714
По формуле		0.99988	1	0.99974	0.99826	0.99682

Разность опыта от допущения даже для воды поэтому не превосходит той погрешности ± 0.0003, которую имеют обычные данные для уд. веса растворов. Следовательно, для них-то можно принимать $k = a + bt$, потому что для них b приближается к нулю.

§ 39. Переходя к исследованиям о плотностях сернокислых растворов, я ограничусь разбором данных новейшего времени, оставляя в стороне по многим причинам данные таких прежних исследователей, как Дальтон, Вокелен, Дарсе и другие. Из старых данных остановимся лишь на трех систематических исследованиях: Перкса, Юра и Мейснера, потому что они долго служили для общего применения как в практике, так и в теории.

Перкс в «Chemical essays» (London vol. 2, 1814, стр. 444),[1] получив серную кислоту крайней возможной для того времени крепости, имевшую плотность 1.8494 при $\frac{60}{60}$ °Ф, смешивал 100 весовых ее частей (драхм) с q весовых частей воды и определил плотности d при $\frac{60}{60}$ °Ф для 67 растворов, содержащих от $q=1$ до $q=10000$ воды. Это обширное исследование не имеет себе подобного во всей дальнейшей литературе, а потому приводим данные Перкса все (отмеченные у него звездочками — верятно для означения того, что составляют прямой результат взвешивания):

q	d	q	d	q	d
1	1.8484	79	1.4473	300	1.1776
2	1.8465	86	1.4218	340	1.1582
3	1.8445	94	1.3984	380	1.1464
4	1.8416	100	1.3848	420	1.1328
5	1.8387	110	1.3632	460	1.1240
7	1.8319	120	1.3437	500	1.1132
10	1.8163	130	1.3281	550	1.1054
15	1.7880	140	1.3125	600	1.0966
21	1.7431	150	1.2988	650	1.0898
27	1.7002	160	1.2851	700	1.0839
32	1.6582	180	1.2627	750	1.0781
40	1.6171	200	1.2421	800	1.0732
45	1.5879	220	1.2265	850	1.0693
54	1.5390	240	1.2129	900	1.0604
62	1.5078	260	1.1992	950	1.0625
70	1.4765	280	1.1875	1000	1.0602

[1] Это сочинение я достал в библиотеке Единбургского университета благодаря внимательности проф. Крум-Броуна.

q	d	q	d	q	d
1100	1.0546	2250	1.0283	5000	1.0127
1200	1.0507	2500	1.0254	6000	1.0107
1300	1.0488	2750	1.0234	7000	1.0098
1400	1.0458	3000	1.0214	9000	1.0078
1500	1.0429	3500	1.0185	10000	1.0068
1800	1.0351	4000	1.0166		
2000	1.0322	4500	1.0146		

Чтобы воспользоваться данными Перкса, надо узнать содержание воды в его исходной серной кислоте. Относя к воде при 4° и исправляя на взвешивание в воздухе, его исходная серная кислота имеет уд. вес $\frac{15.55^\circ}{4^\circ} = 1.8466$, а пользуясь данными для расширения ее уд. вес $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.8472$, при $\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.8633$. Следовательно, кислота Перкса имела уд. вес больший, чем высшая кислота Кремерса $\left(m = 0.320,\ S = 1.8525 \text{ при } \frac{0^\circ}{4^\circ}\right)$, и даже больший, чем нормальная кислота H^2SO^4 Мариньяка $\left(1.8529 \text{ при } \frac{0^\circ}{4^\circ}\right)$, а потому для нашей цели лучше отыскать между растворами такой, который имел бы уд. вес при $\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.0716$. Избираю именно этот уд. вес, потому что данные Мариньяка и Кремерса (§§ 32, 34) по отношению к нему совершенно согласны в том, что тогда $n = 2$, $m = 50$. Исправляем сперва по отношению к воде при 4° и к взвешиванию в пустоте, а потом по отношению к температуре данные Перкса, относящиеся к $q = 750$, 800, 850 и 950:[1]

$q =$	750	800	850	950
$d\,\frac{60}{60}{}^\circ$ Ф $=$	1.0781	1.0732	1.0693	1.0625
$S\,\frac{15.55^\circ}{4^\circ} =$	1.0770	1.0721	1.0682	1.0614
$S\,\frac{0^\circ}{4^\circ} =$	1.0828	1.0777	1.0737	1.0668

[1] Данное для $q = 900$, очевидно, составляет описку и должно быть по очевидной ненадежности выпущено. Вероятно, должно стоять 1.0664.

Отсюда чрез интерполирование получим, что уд. вес 1.0716 при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ отвечает $q=873$. А этому уд. весу отвечает, по данным Мариньяка и Кремерса, $n=2$ или 9.82% H^2SO^4. Следовательно, на 100 весовых частей этот раствор содержит 90.18 воды. Перкс же получил его из 100 частей своей нормальной кислоты, содержащей x воды, и из 873 воды. Поэтому из пропорции: $100:90.18=$ $=100+873:873+x$, узнаем, что воды было в 100 частях его нормальной кислоты $x=4.45\%$. Для проверки найдется то же x по данному Мариньяка для $m=5$ или $p=52.13$. Для 15.55° уд. вес такой кислоты по Мариньяку $=1.4173$. По интерполированию исправленных данных для q от 78 до 94 находим, что такой уд. вес по Перксу отвечает $q=86.95$. Отсюда $x=2.54$. Это число столь отличается от предыдущего, что числа Перкса должно считать только в общих чертах верными, но не могущими дать точного результата, хотя бы и был известен состав его нормальной кислоты. Это, вероятно, зависит от того, что его исходная кислота, кроме воды, содержала еще и другие подмеси. Поэтому числа Перкса я далее не принимаю вовсе во внимание.

§ **40.** Данные Юра заимствованы мною из «Schweiger's Journal für Chemie und Physik» (*35*, 444, 1822). Они также даны при 60° Ф и отнесены к воде при той же температуре:

$p=100$	$d=1.8485$	$p=65$	$d=1.5390$	$p=30$	$d=1.2184$
95	1.8375	60	1.4860	25	1.1792
90	1.8115	55	1.4360	20	1.1410
85	1.7673	50	1.3884	15	1.1019 (?)
80	1.7120	45	1.3440	10	1.0682
75	1.6520	40	1.2999	5	1.0336
70	1.5975	35	1.2572		

Выводы Юра состоят в том: 1) что наибольшее сжатие отвечает кислоте состава $SO^3 3H^2O$, имеющей плотность 1.6321 при $\frac{60^\circ}{60}$ Ф и 2) что зависимость плотности от процентного состава выражается равенством:

$$\lg d=\frac{p}{350} \text{ или } p=350\lg d.$$

Оба эти вывода заслуживают того, чтобы над ними остановиться, но что касается сжатия, то этот предмет мы рассмотрим далее, а по отношению к равенству Юра необходимо заметить, что оно пока не имеет другого значения, кроме чисто эмпирического, а потому должно оцениваться согласием с данными:

$p=$	10	30	50	70	90	100
$\lg d=$	0.0286	0.0858	0.1425	0.2034	0.2580	0.2668
$\frac{p}{\lg d}=$	350	350	351	344	349	375

Очевидно, что частное это, долженствующее быть постоянным, изменяется мало, но все же изменчиво. Если бы равенство было эмпирически верно, то для самой серной кислоты, приняв частное за 350, должен был бы получиться уд. вес 1.9307. Не имея поэтому общего и строгого значения, выражение Юра имеет достоинство не только как одна из первых попыток охватить всю зависимость уд. веса от состава сернокислых растворов, но и в том смысле, что для слабых растворов гипотеза Юра довольно близка к данным опытов.

Для того, чтобы данные Юра сделать сличимыми с показаниями других наблюдателей, и здесь необходимо найти содержание воды в нормальной кислоте или той, у которой $p=100$. Ее уд. вес при $\frac{15.55^\circ}{4^\circ}$, исправленный на взвешивание в воздухе $=1.8458$, при $\frac{0^\circ}{4^\circ}=1.8625$. Чтобы узнать содержание в ней воды, опять, как у Перкса (§ 39), поступим, исходя из данных Мариньяка для раствора, у которого $n=2$ и 20. Для первого из них Мариньяк (§ 34) дает уд. вес при $\frac{15.55^\circ}{4^\circ}=1.0663$, а интерполяция исправленных данных Юра дает 9.92% для раствора, имеющего этот уд. вес. Отсюда, так как при $n=2$ содержится в действительности 9.82 H^2SO^4, следует, что в нормальной кислоте Юра было 1.01% воды. Для $n=20$ или $p=52.13$ Мариньяк дает при $\frac{15.55^\circ}{4^\circ}$ уд. вес 1.4173, следовательно, без поправки на

взвешивание в воздухе, при $\frac{60}{60}$ °Ф плотность 1.4192. А такая плотность по уравнению Юра отвечает 53.21%, а по прямому интерполированию данных Юра 53.28. Из этого следует, так как $n = 20$ отвечает 52.13% H^2SO^4, что в нормальной кислоте Юра было 2.1% воды. Хотя этот вывод довольно близок к предыдущему, но так как для кислоты, содержащей 98 и 99% H^2SO^4, новые исследования дают меньшую плотность, чем у нормальной кислоты Юра (а тем более Перкса), то надо думать, что и у Юра в распоряжении была нечистая кислота, имеющая, как увидим далее, обыкновенно бо́льшую плотность, чем чистая кислота. Поэтому данные Юра, ввиду более полных новых данных, нет пользы рассматривать подробнее.

§ 41. То же относится и к данным Мейснера, представляющим, однако, особый интерес. Привожу перевод того места из сочинения Герлаха (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 35—37, 1857), которое сюда относится:

«Изменение плотности серной кислоты при разбавлении водою Мейснер (Meissner's Araeometrie, Bd. II, стр. 19) выразил двумя таблицами. В одной исходит он из серной кислоты плотностию 1.842, приготовленной из железного купороса, а в другой серная кислота той же плотности приготовлена была камерным способом из серы. Мейснер не анализировал происходящих растворов кислот, а определял только плотности растворов».

	Из железного купороса	Из серы			Из железного купороса	Из серы	
$p = 100$	$d = 1.842$	1.842	$\frac{14°}{14°}$ P	$p = 50$	$d = 1.393$	1.380	$\frac{14°}{14°}$ P
95	1.833	1.822		40	1.303	1.293	
90	1.815	1.794		30	1.220	1.213	
80	1.722	1.694		20	1.141	1.136	
70	1.607	1.581		10	1.068	1.066	
60	1.496	1.476		0	1.000	1.000	

Очевидно, что при той же исходной (1.842) и окончательной (1.000) плотности растворы первой кислоты оказались плотнее, чем растворы обыкновенной серной кислоты.

Для проверки этого, на первый взгляд маловероятного, вывода Герлах сам получил чистую камерную кислоту плотностию 1.84779 при $\frac{11.6^\circ}{15^\circ}$ и той же плотности из дымящей серной кислоты, смешав ее с небольшим количеством воды. При $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ (с поправкою на пустоту) первая имела плотность 1.84342, вторая 1.84309, следовательно, как заметил Герлах: «Различие в уменьшении плотности при одинаковом повышении температуры показывает, что обе кислоты имеют различную расширяемость». 10 г вышеуказанной камерной кислоты Герлаха (такой же почти, как у Мейснера) насыщали 198.4 куб. см нормального раствора едкого кали (по Мору) или 27.471 г $Na^2CO^310H^2O$. 10 г же вышеупомянутой серной кислоты, приготовленной из дымящей, потребовали для насыщения 205 куб. см нормального раствора NaOH или 29.315 г $Na^2CO^310H^2O$. А потому, продолжает Герлах, в первой содержится 97.22%, а во второй 100.45% H^2SO^4, или насыщаемость основаниями обеих кислот равной плотности относится как 100 : 107.08. Мейснер дает отношение 100 : 107.59. Из этого видно, что Герлах получил почти тождественный результат с Мейснером. Далее Герлах пишет: «Если смешать дымящую серную кислоту (плотность 1.856 при 15°) с равным почти весом воды, то раствор имеет плотность 1.41362; из камерной кислоты (смесью с некоторым количеством воды) был получен раствор точно такой же плотности. При этой степени разведенности при одинаковом уд. весе оба раствора представляли одинаковую степень насыщаемости». «Где искать объяснения для этого интересного и замечательного явления, ныне (Герлах писал в 1859 г.) совершенно не ясно. Не зависит ли это от того, что сера и фосфор, два элемента, столь различные аллотропические видоизменения принимающие, образуют и кислоты разных водоизменений?»

На этом вопросе Герлах и кончил разбор дела. А между тем у него в руках было все необходимое для того, чтобы из найденного сделать верные заключения, которые ныне совершенно очевидны, особенно когда стало известно, что нормальная серная кислота имеет меньший уд. вес, чем ее смеси с малыми ко-

личествами SO^3 или H^2O. Поэтому понятно, что данному уд. весу, немногим большему, чем для H^2SO^4, будут отвечать два раствора: один, содержащий H^2SO^4 с SO^3, другой — с H^2O, и первый будет происходить из дымящей серной кислоты и воды, второй ответит смеси H^2SO^4 с водою взятой в малом количестве. Все это явно выступает у Герлаха в его анализах титрованием и могло быть подтверждено тем, что, разбавляя несколько более водою свою первую дымящую кислоту, Герлах заметил бы сперва уменьшение, а потом возрастание уд. веса, причем он достигает вновь до того, который был под руками у Мейснера и Герлаха. Наведением служило то обстоятельство, наблюденное Герлахом, что при дальнейшем разжижении обе кислоты дают растворы совершенно тождественные. Должно прибавить еще, что Мариньяк, как увидим далее, во время Герлаха уже публиковал (в 1853 г.) свою замечательную работу над нормальной серной кислотою. Из нее следует, что при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ H^2SO^4 имеет плотность около 1.840, т. е. меньшую, чем начальные кислоты Мейснера и Герлаха, а потому — все было готово для правильного заключения. Но его-то Герлах и не сделал, конечно потому, что в то время (1859) господствующие механические воззрения на растворы не давали никакого права думать, что прибавка воды к серной кислоте может увеличить ее уд. вес. Пример этот не лишен, по моему мнению, поучительности не только для понимания фактов, но и для истории точных наук, потому что в нем видна живая связь фактов и воззрений на них и становится очевидною необходимость свода и обобщения сырых данных опыта, что иногда не выполняется добросовестнейшими экспериментаторами. Как внимательный наблюдатель, Герлах заметил даже и то обстоятельство, что расширяемость дымящей кислоты более, чем водной при одинаковой плотности. Однако из его данных получаются значения величины k гораздо бо́льшие (0.00068 и 0.00075), чем у кого-либо другого, а потому мы ими и не пользуемся. Воспользуемся только двумя наблюденными им плотностями при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$, по-

тому что это суть первые, мне известные, точные наблюдения плотностей близ нормальной кислоты.

Для 97.22% H^2SO^4 Герлах дает (в пустоте) плотность при $\frac{15°}{15°} = 1.84342$, а потому при $m = 0.156$ уд. вес $S\frac{15°}{4°} = 1.8418$. Для дымящей кислоты, содержащей 82.0% SO^3 и 100.45 H^2SO^4, Герлах дает плотность 1.84309 при $\frac{15°}{15°}$,[1] а потому при $m = -0.026$ уд. вес при $\frac{15°}{4°} = 1.8415$. Применяя здесь тот определитель расширения, который нашел Мариньяк для H^2SO^4, чрез что едва ли делаем ощутительную погрешность, получится:

$$m = 0.156; \quad S\frac{0°}{4°} = \mathit{1.8576}; \quad m = -0.026; \quad S\frac{0°}{4°} = \mathit{1.8573}$$

Что же касается до чисел Мейснера, по поводу которого мы коснулись Герлаха, то ими мы не пользуемся, потому что они, судя по сличениям, не лишены погрешностей и в третьей десятичной, что зависит от недостатков ареометрического способа.

§ 42. Особого внимания заслуживают систематические определения, сделанные в 1848 г. лионским профессором Бино и помещенные в «Annales de chimie et de physique» (*24*, 337, 348), потому именно, что они чаще всего применялись и ныне еще приводятся рядом с данными Кольба, которые мы разберем вслед за Бино. Если не ошибаюсь, Бино первый из всех, изучавших плотности растворов серной кислоты, имел под руками для определения плотностей кислоту не только перегнанную, но и вообще свободную от посторонних подмесей, обыкновенно увеличивающих уд. вес и встречающихся в продажной кислоте. Исследователи раннего периода, имея в виду именно практическое применение, брали часто нечистую, такую, какою она получается на заводах,

---

[1] Сравнивая это число с данными Винклера (§ 36), видим новое подтверждение справедливости нашего заключения о данных Винклера и утверждаемся в мысли о том, что числа Герлаха и Винклера справедливы.

а иногда перегнанную. Расчет быть как можно ближе к практике неверен принципиально, потому что природа случайных заводских подмесей различна и их количество также. Особенно ясно это для кислот, приготовляемых сожиганием серы и сожиганием колчедана, потому что в последнем много мышьяковых и других подмесей. Количество окислов азота и свинцовых солей различается от завода к заводу, смотря по тщательности производства. А потому, взяв кислоту совершенно очищенную, Бино дал для самой практики истинную норму. Числа прежних исследователей оттого и не внушали достаточного доверия, что значительно различались друг от друга, для чего достаточно сличить Перкса, Юра и Мейснера. Их различие объясняется не только различным содержанием воды в их исходной кислоте, но и различием подмесей. Бино не удовольствовался одним очищением своей нормы и ее анализом, но для каждого смешения определил количество чистой соды, необходимой для насыщения, приняв правильное отношение веса соды к весу H^2SO^4 равным 1.0816. В этой стороне своей работы Бино, однако, не заслуживает подражания, потому что анализ каждого раствора вводил новые погрешности, и было бы лучше, если бы только два-три раствора были анализированы, а остальные получены отвешиванием воды и определенного раствора. Оттого-то, между прочим, Бино и принужден был дать в своих определениях только десятые доли процента, а так как для растворов, заключающих 60—80% H^2SO^4, на каждый процент плотность увеличивается на 0.012, то при определении одних десятых долей процента можно было в уд. весе давать лишь три десятичных. Так и делает Бино. Поэтому погрешность его чисел, сведенная вся на уд. веса, не менее ± 0.001. Уд. веса даны при 0° и отнесены к воде при той же температуре, а так как приведение к воде 4° дает поправку не более —0.00025, то можно принять числа Бино за относящиеся к $\frac{0°}{4°}$, т. е. за уд. веса S. Привожу все подлинные результаты определений Бино, означая чрез p процентное содержание H^2SO^4, как дает и сам автор: уд. веса Бино даны уже отнесенными к пустоте при $\frac{0°}{0°}$.

$p=$ 3.86%	1.028	$p=$ 67.6%	1.600 [2]	$p=$ 75.5%	1.6935
7.10	1.051	68.2	1.608	78.4	1.729
11.7	1.086	70.3	1.632	80.2	1.750
17.5	1.135	71.3	1.643	84.1 [3]	1.792
21.4	1.162	71.7	1.648	86.6	1.813
32.2	1.250	72.9	1.663	88.4	1.828
42.2	1.336	73.1	1.666	93.5	1.8495
48.9	1.399	73.3	1.6675	94.5	1.851
56.4	1.475	74.2	1.6775	97.0	1.8545
63.4	1.553 [1]	74.7	1.685	98.5	1.856

Сличая эти данные с вероятнейшим выводом, о котором далее будет речь, видим, что определения Бино вообще очень верны действительности в пределе точности его наблюдений, и только немного данных отличается от действительности более чем на ± 0.001.

Цель у Бино была не только дать практике новую, более верную таблицу плотностей, но и проверить показание Юра относительно состава раствора, представляющего наибольшее сжатие. Для этого Бино, во-первых, вывел, что растворы, содержащие от 68 до 80% H^2SO^4, имеют уд. вес, выражающийся с достаточною точностию прямою линиею:

$$S = 0.788 + 0.012p.$$

Затем, эксполируя свои данные, он нашел для самой H^2SO^4 уд. вес 1.857. Потом, разочтя изменение объемов, он пришел к заключению, что наибольшее сжатие соответствует 75.5% H^2SO^4, а не 72.1% (следовало бы сказать 73.13%, как видно по формуле), как утверждал Юр, т. е. не отвечает формуле $SO^3 3H^2O$. Эта часть работы Бино не выдерживает самой снисходительной критики, не только по своим точкам отправления,[4] но и по своим окон-

[1] На стр. 343 [l. c.] это число цитируется так: 1.5535.

[2] На стр. 343 [l. c.] для 67.6% дан уд. вес 1.599.

[3] Бино замечает, что этот состав отвечает почти $H^2SO^4H^2O$, хотя и плавится немного легче. В твердом виде уд. вес 1.951. Это сомнительно.

[4] Неверно, например, было эксполировать уд. веса для определения H^2SO^4, потому что уже начиная с 93% плотности растут сравнительно мало, тогда как ранее росли быстро, да и самая эксполяция произведена сомнительно. Более точно по ней следовало получить для H^2SO^4 действительный уд. вес 1.853, как увидим далее.

чательным рассуждениям, на которых мы остановимся по той причине, что еще и ныне постоянно приводится вывод Бино как результат фактического исследования, тогда как он составляет не более как результат малоосновательных соображений. Бино вовсе упустил из виду погрешности, возможные в его определениях. Допустим, что он знал плотность H^2SO^4 без всякой погрешности (а она у него $= +0.004$), все же он ошибался при определении процента, по крайней мере, на ± 0.05, если дает только десятые доли, а в уд. весе, им приводимом, есть погрешность не менее ± 0.0005, так как он дает только три десятичных. В своем сочинении «О соединении спирта с водою» (1865, стр. 7) [стр. 17 наст. изд.] я показал, что если уд. вес воды $= 1$ растворяющейся в ней жидкости d и полученного раствора S, а погрешность в определении уд. веса $= r$, в определении же процента $= q$, то погрешность в определении сжатия (на 100 объемов происходящего вещества) равна

$$\pm r\left(\frac{p}{d} + 100 - p\right) \pm qS\left(\frac{1}{d} - 1\right) \pm 0.001 - \frac{Sp}{d^2},$$

если погрешность в уд. весе растворяющейся жидкости $= 0.001$, как Бино должен был допускать. Отсюда в определении величины сжатия у Бино была погрешность, никоим образом не меньшая, чем

при 70%:

$$\pm 0.0005\left(\frac{70}{1.86} + 30\right) \pm 0.05 \cdot 1.63 \cdot 0.462 \pm 0.033 = \pm 0.10;$$

при 75%:

$$\pm 0.0005\left(\frac{75}{1.86} + 25\right) \pm 0.05 \cdot 1.69 \cdot 0.462 \pm 0.036 = \pm 0.10;$$

при 80%:

$$\pm 0.0005\left(\frac{80}{1.86} + 20\right) \pm 0.05 \cdot 1.75 \cdot 0.462 \pm 0.040 = \pm 0.11.$$

Из определений же Бино следует, что сжатие на 100 объемов происходящего раствора при $70\% = 10.2$ объема, при $75\% = 10.35$

объема, а при $80\% = 10.3$ объема. Отсюда следует несомненно, что определения Бино вовсе не способны указать, где именно между 70 и 80% лежит такой раствор, при образовании которого сжатие достигает наибольшей величины, потому что в этом пределе все различие величин сжатия лежит в пределе возможных погрешностей наблюдений Бино. Поэтому выводы этого наблюдателя относительно наибольшего сжатия лишены достоверности. Но не надо забывать, что и заключение Юра, точность наблюдений которого едва ли превосходит вышеуказанную для Бино, лишено твердости и только гадательно, а потому вопрос о наибольшем сжатии растворов серной кислоты должно считать еще открытым после работ Бино.

§ **43**. За решение этого вопроса взялся в 1864 г. Кольб в своей диссертации: «Étude sur les changements des volumes, qui accompagnent les combinaisons d'acide sulfurique et d'eau». Это сочинение не известно мне в подлиннике, но оно цитировано автором в его статье, помещенной в «Бюллетенях Мюльгаузенского технического общества» (1872, стр. 209) и содержащей все данные вышеуказанного рассуждения. Статья 1872 г. представлена была Кольбом Мюльгаузенскому обществу в ответ на конкурс, объявленный для получения точных данных о плотностях растворов серной кислоты. Надобность была в этих данных, хотя за то время уже были собраны данные Кремерса и Мариньяка, могущие решать вопрос положительно, но они были в необработанном виде и в технике применять их было неудобно.

Кольб не знал, конечно, этих работ, да и лица, присуждавшие премию, не обратили на них внимания. Кольб принял только во внимание свои наблюдения, очевидно, менее совершенные, чем данные Мариньяка и Кремерса, но все же его произведение увенчано премиею и служит до сих пор руководством в технике, хотя, как увидим далее, не представляет никаких преимуществ пред работою Бино, все недостатки которого повторены Кольбом и многие даже усилены. Так, он пишет о том, что прямым сгущением очищенную серную кислоту довел до содержания 99.7% H^2SO^4. Это невозможно; судя по всем сведениям, начиная с Ма-

риньяка (1853) и кончая Лунге и Нефом (1883). Сгущением можно получить кислоту не более крепкую, чем до 98.5% H^2SO^4.

Вероятно, аналитические приемы Кольба были неверны. А важнее указать на то, что еще в 1853 г. Мариньяк показал полную невозможность этого с поразительною ясностию, а Кольб о том даже не упоминает.

Приготовив чистую кислоту, Кольб прибавил к ней серного ангидрида и получил почти нормальную кислоту, а именно, содержащую 99.95% H^2SO^4. Но и тут есть сомнительное данное, потому что Кольб долго нагревал свою кислоту до 200°, и трудно думать, чтобы при этом она не выделила серного ангидрида, если, как известно, H^2SO^4 выделяет его в изобилии даже при 100°. Для кислоты нормальной Кольб дает плотность при $\frac{0°}{0°}$ точно ту же, как Бино, 1.857, и очевидно, судя по всем сведениям, что это число много выше действительности (1.853).

Каждую смесь с водою Кольб, как и Бино, анализировал отдельно, но для анализа избрал худший, чем Бино, метод — осаждения хлористым барием. Уд. вес Кольб определял при 0° и при 100°, относя к воде при 0° и делая поправки по курсу Жамена, т. е. исправляя на вес воздуха.

$p=$	$S\frac{0°}{0°}=$	$S\frac{100°}{0°}=$	$p=$	$S\frac{0°}{0°}=$	$S\frac{100°}{0°}=$
0.0	1.000	0.958	73.3	1.668	1.577
13.2	1.095	—	73.8	1.671	1.583
39.6	1.310	1.246	76.8	1.708	1.618
47.9	1.387	1.316	79.6	1.742	1.649
56.0	1.474	1.393	83.7	1.788	1.687
65.2	1.575	1.487	84.4	1.795	1.693
71.9	1.650	1.562	92.2	1.846	1.749
72.8	1.662	1.571	94.5	—	1.758
73.1	1.666	1.575	100.0	1.857 [1]	1.763

[1] Данные Кольба для слабых растворов (менее 50%) ниже действительности, а для растворов, содержащих 70—90%, близки к вероятнейшему среднему в пределе точности наблюдения ± 0.002. Средняя погрешность данных Кольба больше, чем Бино, наблюдения которого Кольб взялся проверить.

По данным для 0 и 100° Кольб рассчитывает плотность при 15°, но делает это при произвольном допущении равномерного расширения объема от 0 до 100°, что неверно ни для слабых, ни для крепких растворов. Пропуская в растворы разной крепости сернистый газ, Кольб нашел, что слабые растворы делаются тяжелее, а крепкие легче от поглощения SO^2. Растворение же окислов азота в присутствии воздуха всегда возвышает уд. вес серной кислоты. Наибольшее сжатие по Кольбу лежит около $SO^3 3H^2O$, как утверждали Юр и др.

Сказанного совершенно считаю достаточным для того, чтобы дать понятие о том запасе данных, который прибавили Бино и Кольб. Степень точности наблюдений последнего, конечно, не превосходит точность данных Бино. О сколько-либо точных выводах из данных наблюдателей не может быть речи, но все же скорее их можно извлечь от Бино как предшественника, чем от Кольба, а потому я привожу следующий результат интерполирования данных Бино и Кольба для растворов определенного состава:

	Бино	Кольб		
$H^2SO^4 + 0.5H^2O$	$S\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.8436$	1.8431	$p = 91.59$	$n = 100$
$H^2SO^4 + H^2O$	1.7938	1.796	84.48	—
$H^2SO^4 + 2\ H^2O$	1.665	1.663	73.13	50
$H^2SO^4 + 3\ H^2O$	1.565	1.567	64.47	33.33
$H^2SO^4 + 5\ H^2O$	1.4316	1.4323	52.13	20
$H^2SO^4 + 10\ H^2O$	1.276	1.271	35.25	10
$H^2SO^4 + 50\ H^2O$	1.071	—	9.82	2
$H^2SO^4 + 100\ H^2O$	1.037	—	5.16%	1

Из одного взаимного сравнения уже видно, что числа, по крайней мере одного из наблюдателей, малонадежны, а сравнение с числами Кремерса и Мариньяка показывает, что все же числа Бино ближе к делу, чем числа Кольба, хотя в обоих существующая погрешность составляет одну, а иногда и две единицы

в третьей десятичной, что показывает уже погрешность, простирающуюся на десятые процента в составе, так что таблицы Бино и Кольба не могут служить для точного определения десятых процентов, а для крепких растворов, близких к нормальной кислоте H^2SO^4, заключают погрешности даже в целых процентах.

§ 44. В истории растворов серной кислоты выдающееся место занимают исследования Мариньяка, сделанные им в 1853 г. и описанные в «Annales de chimie et de physique» (*39*, 191). До него считалось, что при нагревании вода окончательно удаляется из растворов серной кислоты, оставляя H^2SO^4, которая неизменно перегоняется. А он показал, что испарение воды прекращается ранее образования H^2SO^4 при содержании около 1.5% воды, что нашло (1870) подтверждение в работе Пфаундлера и Поста, показавших, что SO^3 перестает выделяться из H^2SO^4 при 98.4% нормальной кислоты. Нормальную кислоту H^2SO^4 Мариньяк приготовил чрез подмесь к сгущенной кислоте серного ангидрида. Кислота, действительно содержащая лишь H^2SO^4, хотя с трудом, но вся замерзает при охлаждении, плавится при $+10.5°$, дымит уже при слабом нагревании, выделяя SO^3, при 338° дает в дистиллате явно дымящую серную кислоту, оставляя флегму, содержащую избыток воды. Уд. вес чистой H^2SO^4 определен Мариньяком при трех температурах по отношению к воде при той же температуре:

$$\text{при } \frac{0°}{0°} = 1.854, \text{ при } \frac{12°}{12°} = 1.842, \text{ при } \frac{24°}{24°} = 1.834.$$

Эти числа, исправленные на взвешивание в воздухе и на отношение к воде при 4°, дают для H^2SO^4:

$$\text{при } \frac{0°}{4°} = 1.8528, \text{ при } \frac{12°}{4°} = 1.8402, \text{ при } \frac{24°}{4°} = 1.8282.$$

Мы уже видели, что позднейшие (1870) наблюдения Мариньяка дали почти тождественные числа, а именно, например, при $\frac{0°}{4°} =$

=1.8529 (§ 34). Мариньяк, значит, первый имел в руках действительно нормальную одноводную серную кислоту, и это исследование должно считать исходным пунктом в ряду точных работ над растворами серной кислоты.

Так как исследования Кремерса, во многом очень близкие к Мариньяку, мы уже выше рассмотрели (§§ 32, 33), то теперь я изложу ход других исследований, касающихся до плотностей крепкой серной кислоты, потому что работы эти тесно связаны с исследованием Мариньяка.

§ 45. Если сличить действительные числа, найденные не только Бино, но и прежними исследователями для наиболее крепкой серной кислоты, какую они имели под руками и анализировали, то ясно будет, что H^2SO^4 действительно имеет меньший уд. вес, чем ее первые смеси с водою. Так, Бино получил кислоту в 98.5% уд. веса $\frac{0^\circ}{4^\circ}=1.856$, уПеркса, Мейснера и других исходом служила крепкая кислота также более тяжелая, чем нормальная H^2SO^4 Мариньяка. А данные Мейснера, как мы видели выше, прямо указывали на то, что смеси H^2SO^4 с первыми количествами воды тяжелее самой H^2SO^4. Но сколько мне известно, никто этого ясно не выговорил до Ф. Кольрауша, который в 1876 г. в «Poggendorff's Annalen» (*159*, 237), изучая гальваническое сопротивление растворов, определил плотности многих смесей серной кислоты с водою, начиная от кислоты, содержащей 95.2% H^2SO^4, а в 1878 г. в «Poggendorff's Annalen» (Ergänzungsband VIII, 675) дал плотности растворов через 1% от 90 до 100%, приготовив по Мариньяку H^2SO^4 при помощи серного ангидрида и двукратной кристаллизации. Эти таблицы ясно показали, что, начиная от 100 до 98%, плотность растет, а потом убывает при увеличении массы воды. Судя по статьям Ф. Кольрауша, его числа уд. весов исправлены как на вес в пустоте, так и по отношению к воде при 4°,[1] что же касается определения состава, то оно

[1] Такое следствие я вывожу из его выражения (Pogg. Ann., *159*, 237) о его уд. весах, что они получены «unter d. nötigen Korrektionen».

было произведено для некоторых только растворов, а остальные были получены из них синтетической прибавкою определенной массы воды. В прилагаемой таблице даны числа Ф. Кольрауша в том виде, как он их публиковал:

$p=100$	$\frac{18^\circ}{4^\circ}$	$S=1.8342$	$p=75.00$	$t=18.6^\circ$	$S=1.6730$
99	»	1.8376	71.46	18.6°	1.6310
98	»	1.8386	59.95	17.4°	1.5019
97	»	1.8383	49.61	18.6°	1.3942
96	»	1.8372	39.79	18.0°	1.3038
95	»	1.8352	34.87	18.3°	1.2613
94	»	1.8325	29.92	18.6°	1.2198
93	»	1.8290	24.89	17.5°	1.1801
92	»	1.8249	19.95	17.6°	1.1412
91	»	1.8200	10.05	18.3°	1.0675
90	$t=18^\circ$	1.8147	5.05	18.2°	1.0334
87.52	18.5°	1.8021	5.02	17.8°	1.0333
82.06	17.4°	1.7556;	2.51	17.2°	1.0164

Что касается растворов, содержащих менее 90% H^2SO^4, то данные Ф. Кольрауша не вносят чего-либо нового. Для убеждения же в степени согласия с показаниями других исследователей рассчитываю данные Кольрауша для 0° и привожу их к определенному составу:

$n=$ 0.5	$p=$ 2.65	$S\frac{0^\circ}{4^\circ}=1.0198$
1	5.16	1.0380
2	9.82	1.0721
10	35.25	1.2780
20	52.13	1.4343
50	73.13	1.6678
100	84.48	1.7952
200	91.59	($m=0.2$) 1.8420
500	96.46	1.8564
1000	98.26	($m=0.1$) 1.8572
2500	99.27%	($m=0.04$) 1.8561

$$m=0\ H^2SO^4\ S=1.8530 \text{ при } \frac{0^\circ}{4^\circ}.$$

Слабые растворы все вышли у Кольрауша с бо́льшим уд. весом, чем у Кремерса и Мариньяка. Но нормальная серная кислота Кольрауша имеет тот же почти самый уд. вес, как у Мариньяка, а потому можно было думать, что и растворы от 100 до 90%, как приготовленные из этой чистой кислоты, определены с достоверностию.

Выше (§ 36) мы имели уже случай упоминать о наблюдениях Ф. Кольрауша (Wied. Ann., *17*, 82, 1882) над расширением крепкой серной кислоты. Но его данные, по всей вероятности, были плохо обставлены со стороны анализа, а потому, приведя их, я не считаю полезным над ними более останавливаться ($t = 18°$):

$p = 96.00$ H^2SO^4	1.8372	$p = 99.43$ H^2SO^4	1.8348
96.87	1.8385	99.79	1.8381
98.00	1.8379	99.98	1.8422
98.67	1.8372	100.20	1.8467
99.08	1.8359	101.12	1.8610

Тогда же Шертель (J. pr. Ch., *26*, 246, 1882) исследовал тот же предмет, и его наблюдения и числа, по проверке другими опытами, оказываются более точными. Шертель обстоятельно пишет о том, что при испарении и перегонке серной кислоты получается гидрат, имеющий наибольшую плотность и состав, близкий к тому 98.5%-му, который уже был указан Мариньяком как наиболее прочный. Плотности у Шертеля даны при 0°, отнесены к воде при той же температуре и, судя по описанию, не видно, чтобы они были исправлены на взвешивание в воздухе, а потому, приводя под знаком d подлинные его числа, я исправляю их в двух указанных отношениях и даю под знаком S, рассчитывая затем и состав по формуле $H^2SO^4 + mH^2O$:

$p = 98.50$	$d\frac{0°}{0°} = 1.8570$	$H^2SO^4 + 0.083$ H^2O	$S\frac{0°}{4°} = 1.8557$
98.66	1.8575	+ 0.074	1.8562
99.23	1.8558	+ 0.042	1.8545
99.35	1.8550	+ 0.036	1.8537

$p=100$	$d\frac{0^\circ}{0^\circ}=1.8540$	H^2SO^4+ — H^2O	$S\frac{0^\circ}{4^\circ}=1.8527$[1]
100.28	1.8548	—0.015	1.8535
100.57	1.8577	—0.031	1.8564
101.13	1.8640	—0.061	1.8627
101.64	1.8722	—0.088	1.8709

Для H^2SO^4 Шертель получил число Мариньяка, разность — 0.0002, конечно, не превышает возможных погрешностей опыта. Для $m=0.1$ или $n=1000$ по Шертелю получается (98.20%) $\frac{0^\circ}{4^\circ}S=1.8555$, как можно заключить из ряда изменений уд. веса с изменением m. А для $m=0.04$ ($p=99.27$) при $\frac{0^\circ}{4^\circ}=1.8542$. Эти числа настолько отличаются от тех, которые вытекают из определений Ф. Кольрауша, хотя оба близки к Мариньяку по отношению к плотности H^2SO^4, что требуется новое исследование для уверенности относительно уд. веса кислот, содержащих мало воды против H^2SO^4.

§ **46.** С таким исследованием явился известный профессор технической химии в Цюрихе Лунге при сотрудничестве Нефа в 1883 году. Их исследование помещено в «Die chemische Industrie» (*6*, № 2, 37, 1883). Многое они уяснили, но не мало ввели и недоразумений. На основании этого я реферирую их исследование с подробностию.

---

[1] Лунге (Ber., *17*, 2714, 1884) из письма к нему Шертеля дает им самим исправленные во всех отношениях числа для H^2SO^4, а именно: $\frac{0^\circ}{4^\circ}=1.8528$, $\frac{16.9^\circ}{4^\circ}=1.8358$ и $\frac{17.2^\circ}{4^\circ}=1.8356$. Следовательно, Шертель действительно, как я и счел, не делал поправки на взвешивание в воздухе. Число, данное им $\frac{0^\circ}{0^\circ}=1.8540$, поправка на пустоту $=-0.00102$ (§ 11), а поправка для отнесения к воде 4° (§ 12) — 0.00024, сумма обеих $=-0.00126$, а потому следует считать $\frac{0^\circ}{4^\circ}=1.8540-0.0013=1.8527$.

Нагревая до 200° нормальную кислоту, как делал Кольб, Лунге и Неф, получили ее с уд. весом тем же, как у Кольба, 0° = 1.857. Нормальную кислоту приготовили из чистой водной и ангидрида и очистили по Мариньяку кристаллизациею. Титрование, погрешность которого авторы оценивают в ± 0.02% для среднего результата, а в maximum ±0.1%, дало для очищенной кислоты: 99.90, 100.13 и 99.99, в среднем 100.01%. Плотность определяли авторы в пикнометре, вмещающем 39.2906 г воды при 15°. Пикнометр наполняли кислотою, охлажденною до 8—10°, а потом в комнате давали нагреваться кислоте до 15° и тогда ее взвешивали, судя о температуре по термометру, внутри кислоты находящемуся. Определение уд. весов принял на себя один Лунге, и нельзя не заметить, что его прием доведения до нормальной температуры очень ненадежен, потому что при долгом времени нагревания в воздухе нельзя ждать ни равномерности температуры разных слоев, ни отсутствия поглощения влаги из воздуха, а оба эти условия должны вести к повышению уд. веса нормальной кислоты, потому что часть кислоты должна была сохранить низшую, чем 15°, температуру и — часть поглотить влагу. При 15°, относя к 15°, плотность H^2SO^4 вышла 1.8410, считая веса воды и кислоты в воздухе. Поэтому уд. вес при $\frac{15°}{4°}$ в пустоте = 1.8384. По данным же Мариньяка 1853 г., нормальная H^2SO^4 при $\frac{15°}{4°}$ имеет уд. вес 1.8372, по данным его же 1870 г. также 1.8372, т. е. у Лунге вышел уд. вес больше, чем у Мариньяка, Ф. Кольрауша и Шертеля. Это и есть то новое недоразумение, которое ввели авторы в историю вопроса о плотностях крепкой серной кислоты. В следующем параграфе мы возвратимся к указанному существенному разноречию, а теперь отчет о работе Лунге и Нефа доведем до конца. Авторы приняли коэффициент изменения уд. веса крепких растворов H^2SO^4 равным 0.0010 на каждый градус, руководясь Бино и Кольбом,[1] но мы уже знаем, что k,

[1] На работу Мариньяка (1870, § 34) они не ссылаются в этом отношении, хотя она, несомненно, достовернейшая, а говорят о Шертеле, который

а следовательно, и коэффициент изменения уд. веса (kS) непостоянен ни с изменением состава, ни с температурою для крепких растворов серной кислоты, близких к H^2SO^4, какие исследовали Л[унге] и Н[еф]. Для самой H^2SO^4 около 15° наиболее вероятно число 0.00103, а при 0° 0.000106. Перегоняя в пустоте слабую серную кислоту, авторы получили остаток раз с 98.66% H^2SO^4, а другой 98.57%, т. е. здесь подтвердили прежние показания. В большом виде они получили испарением кислоту с содержанием 98.39%, а заводская кислота бывает не крепче, чем 97.75%. Заводская крепкая кислота, особенно колчеданная, при том же содержании серной кислоты имеет бо́льшую плотность, чем чистая, потому что содержит подмеси, что, впрочем, давно известно, но что Л[унге] и Н[еф] подкрепили поучительным сопоставлением уд. веса кислот разных приготовлений при $\frac{15°}{4°}$:

	90%	92%	94%	95%
Чистая серная	1.8185	1.8294	1.8372	1.8390
Заводская колчеданная	1.8202	1.8306	1.8374	1.8397
Разность	+0.0017	0.0012	0.0002	0.0007

Это сопоставление показывает, что разность в действительности есть, но незначительная, а для кислоты, получаемой из серы, она ничтожна. Для разбавленных растворов Л[унге] и Н[еф] предлагают пользоваться таблицами Кольба,[1] для крепких же дают следующие свои наблюдения, отнесенные к $\frac{15°}{4°}$ и пустоте:

не публиковал, а только лично Лунге сообщил свои определения расширения серной кислоты. [Ф]. Кольраушу авторы ставят в упрек его число 0.00055 (§ 36), не видя, что это число, по существу дела, другое и только при умножении на уд. вес дает температурное изменение $= 0.00055 \cdot 1.85 = 0.00102$ — совершенно верное.

[1] Но мы выше видели, что числа Кольба заслуживают мало доверия, даже по сравнению с Бино.

$p = 90.20$	$S\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.8195$	$p = 98.39$	$S\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.8406$
91.48	1.8271	98.66	1.8409[1]
92.83	1.8334	99.47	1.8395
94.84	1.8387	100.01	1.8384
95.97	1.8406	100.35	1.8411
97.70	1.8413	100.49	1.8414

Чтобы сличить с числами других наблюдателей, приведем показания Л[унге] и Н[ефа] к $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ и делаем расчет для определенного состава:

$n =$ 200	$m = 0.5$	$p =$ 91.59	$S\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.8278$	$\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.8435$
500	0.2	96.46	1.8410	1.8567
1000	0.1	98.20	1.8411	1.8568
2500	0.04	99.27	1.8400	1.8557
H^2SO^4	0	100	1.8384	1.7541

Разность первого и последнего числа от вывода, сделанного из Ф. Кольрауша, доходит до третьей десятичной, а потому надо получить убеждение в том, которому из чисел отдать предпочтение. Это особенно касается до такого основного числа, как уд. вес при 0° серной кислоты нормальной H^2SO^4. Для нее мы имеем:

Мариньяк, 1853	Мариньяк, 1870	Ф. Кольрауш	Шертель	Лунге
$S\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.8528$	1.8529	1.8530	1.8527	1.8541
$S\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.8372$	1.8372	1.8373	1.8370	1.8384

§ 47. Указанное разноречие показаний в уд. весе H^2SO^4 (Лунге—Шертель) достигает 0.0012, а такая разность уд. веса: 1) легко наблюдается, 2) значение имеет существенное, так как при обсуждении плотности растворов серной кислоты, очевидно,

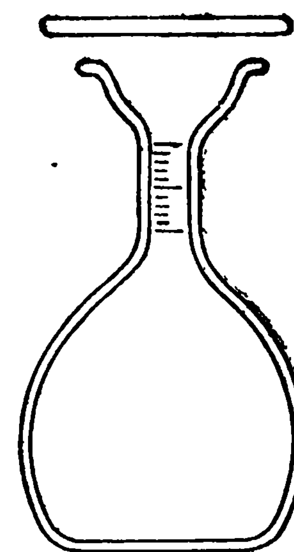
[1] Так как по ходу изменения уд. веса у этой кислоты следовало быть меньшему уд. весу противу предшествующей, а он у Л[унге] и Н[ефа] получился больше предшествующей, то надо допустить погрешность, по крайней мере, ±0.0003 в уд. весе. Авторы же думают, что она = ±0.0001.

ее саму должно знать с уверенностию, особенно потому, что это знание влияет на все суждение о сжатии и 3) при смешении с малым количеством воды происходит ясное, особо сильное уплотнение, связанное, очевидно, с тем, что H^2SO^4 не есть прочнейшее вещество между соседними растворами SO^3 в H^2O, плотнейший же раствор, содержащий около $1\frac{1}{2}\%$ лишней воды, мало отличается по плотности от H^2SO^4. По этим причинам я считал полезным и даже необходимым повторить определение плотности нормальной серной кислоты, чтобы узнать, чего же должно держаться: первых ли, основных определений Мариньяка или новых Лунге? Для этой цели, при содействии моего бывшего ассистента В. Е. Павлова, была по Мариньяку приготовлена и очищена нормальная кислота H^2SO^4 из чистой серной и ангидрида. Она очищалась кристаллизациею в атмосфере сухого углекислого газа, чтобы по возможности предотвратить поглощение влажности. Кристаллизация велась четыре раза и каждый раз отбрасывалась бо́льшая часть (первые и последние порции кристаллизации) этой массы, так что из 6000 г осталось под конец только 300 г.[1]

Температура плавления при нескольких пробах колебалась от $+10.1°$ до $10.6°$. Анализ титрованием со всеми необходимыми предосторожностями дал: 81.71, 81.52 и 81.58% ангидрида. Формула H^2SO^4 требует 81.63%, а среднее анализов 81.6%. Так как можно было ждать по анализу погрешности ± 0.1, то состав приготовленной кислоты точно ответил нормальной кислоте. Уд. вес определен два раза: раз при постоянной температуре 19.14° в атмосфере сухого углекислого газа и другой раз в постоянной водяной ванне при 18.90°. Показания термометра исправлены на калибрацию и положение 0°, но к воздушному термометру не приведены, потому что это обыкновенно не делается. Отчетливость взятого термометра и показаний уровня серной кислоты такова,

[1] Я рассчитывал исследовать две порции — жидкую и твердую после последней кристаллизации, чтобы убедиться анализом и уд. весом в их тождестве, но по случайности (попал кусок пробки) жидкая часть последней порции потеряна для исследования.

что сотые градуса читались ясно. Наполнение сосуда для уд. веса кислотою производилось также в атмосфере сухого углекислого газа. Взятый для определения уд. веса сосуд имел форму, изображенную на прилагаемом рисунке. Стенки сосуда, обязательно выполненного С. П. Петуховым (на императорском стеклянном заводе) по моей просьбе из крепкого и крепко закаленного стекла, довольно толсты, а дно сделано плоским, чтобы объем не менялся от давления жидкостей разной плотности. Вес пустого сосуда, вмещающего (вес в пустоте с поправкою на гири) до нижней черты (с поправкою на мениск) 70.8286 г воды при 18.79° (два определения, среднее), был, вследствие желаемой толщины стенок, 45.6389 г (в воздухе). Кроме указанных, особенность ныне устроенного мною прибора для определения уд. весов состоит в том, что сосуд имеет вверху воронку, которая запирается герметически не шлифованным, а очень тщательно полированным стеклянным кружком. Верхний широкий край воронки также хорошо отполирован. От такого устройства становится очень легким совершенное вытирание или сухость краев воронки или части, жидкостию не наполненной, а при упомянутом устройстве достигается все-таки достаточно совершенное запирание сосуда, необходимое для устранения испарения при взвешивании воды и поглощения влаги при H^2SO^4. Сосуд с серною кислотою, запертый такою полированною крышкою, был взвешен, потом полчаса стоял в водяной ванне и опять взвешен. Не было и следов поглощения влаги. Вес даже убыл на десятые миллиграмма, что зависело от перемены веса вытесненного воздуха. Следовательно, запирание сосуда было достаточно герметично. Каждому миллиметру высоты шейки отвечает объем 0.0215 г. Отчитывание нижней и верхней черты мениска производилось трубою с окулярным микрометром, так что сотые доли миллиметра читались легко. При введении всех поправок (на гири и их объем, на вес вытесненного воздуха по отчету барометра и термометра, на высоту



Сосуд, запираемый гладко полированною пластинкою для определения уд. веса жидкостей.

или форму мениска, на коэффициент расширения стекла и на показания термометра, считая воду при 4° за единицу) получился уд. вес очищенного гидрата в среднем результате:[1]

$$\text{для } H^2SO^4 \; S = \mathbf{1.83295} \text{ при } \frac{19.02^\circ}{4^\circ}.$$

Отсюда, пользуясь данными (§ 37) для расширения:

$$H^2SO^4 \, S \frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.8320; \quad \frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.8371;$$

$$\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.8528.$$

Числа эти столь близки к данным Мариньяка:

$$\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.8321; \quad \frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.8372; \quad \frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.8529,$$

что вполне их подтверждают, показывая, что Лунге, давший для $S \frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.8384$, где-либо сделал явную ошибку наблюдений. Так как способы его анализа и приготовления не могут наводить на сомнения, то остается допустить неверность в определении уд. веса. Мы уже выше видели, что действительно у Лунге есть повод сомневаться именно в точности определения уд. весов. А именно мне кажется наиболее вероятным, что причинами ошибки Лунге служили главным образом два обстоятельства: 1) серную кислоту в пикнометре с термометром он оставлял нагреваться постепенно в воздухе (а не в водяной ванне, воду которой можно перемешивать) от 8—10° до 15°, а при этом на дне пикнометра могла оставаться низшая температура, чрез что уд. вес должен возвышаться, и 2) термометр был при этом погружен все время в серную кислоту, по всей вероятности, при помощи пришлифованной пробки, как это делается в общераспространенных приборах этого рода, а тогда в месте шлифовки

[1] Отчет об этом определении уд. веса H^2SO^4 помещен в протоколе майского заседания Химического общества в «Журнале Русского физико-химического Общества», 1884 г.

должно было существовать смачивание серною кислотою, которая должна была притягивать влагу воздуха, а от того уд. вес должен был именно возрастать. Обе эти причины достаточно объясняют то, что Лунге получил уд. вес более надлежащего. На основании согласия чисел Мариньяка, Ф. Кольрауша и моих я считаю невозможным затем признавать наблюдение Лунге и Нефа за точное для H^2SO^4 [1] и, если пользуюсь их данными, то лишь для первых смешений H^2SO^4 с водою, но нет

[1] Мои наблюдения над уд. весом H^2SO^4 сообщены были в Химическом обществе в 1884 г. (ЖРФХО, 455, 1884). На них явилось замечание Лунге (Ber., *17*, 1748, 1884). Лунге принимает, что при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ в пустоте наблюдения Мариньяка (1853) дали 1.8389, в 1870 г. он же дал 1.8372, Ф. Кольрауш 1.8372, Шертель 1.8378, В. Кольрауш 1.8452, Лунге и Неф 1.8384, Менделеев 1.8371. В этих числах неверность сопоставления состоит в том, что первое наблюдение Мариньяка Лунге считает исправленным на взвешивание в воздухе, но это невероятно, потому что, допустив такое предположение (Лунге), должно считать, что в 1853 г. Мариньяк имел вместо H^2SO^4 кислоту, содержащую около 5% воды, или сделал ошибку в уд. весе $= 0.0017$. То и другое предположение мне кажется недопустимым. Если же допустить, как я и делаю (§ 44), что Мариньяк не сделал в 1853 г. поправки на взвешивание в воздухе, то получим при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ число 1.8372, т. е. полное согласие не только с наблюдением 1870 г. самого Мариньяка, но и Ф. Кольрауша, равно как и с моими наблюдениями. Эти и другие, более мелкие замечания даны были мною в ответе, помещенном в Berliner Berichte (2536, 1884). Лунге возражал еще раз мне в том же журнале (стр. 2711), но я затем не продолжал свою защиту, во-первых, потому что Лунге сопровождает свою ответную статью множеством восклицательных знаков, а я не хочу восклицаний в деле науки; во-вторых, потому что ни одного существенного возражения на мои замечания у Лунге в ответе не находится; в-третьих, потому что верность моего наблюдения, или уд. веса 1.8371, Лунге не отрицает и, в-четвертых, что всего важнее, Лунге прямо говорит, что не считает различие чисел 1.837 и 1.838 достойным дальнейшего внимания с его стороны. Для меня же различие чисел 1.8372 и 1.8384, т. е. Мариньяка и Лунге, и составляло весь интерес. Его, конечно, имел и сам Лунге, производя свое исследование в 1883 г., потому что иначе нельзя объяснить причину того внимания и труда, которые он посвятил этому предмету, твердо стоявшему ранее 1883 г., когда Лунге им занимался.

никакого основания предпочитать числа Лунге данным Кремерса, Ф. Кольрауша и Шертеля, так как нет повода сомневаться в точности их данных для уд. веса.

В конце 1886 г. (J. Ch. Soc., 782, Oct., 1886) В. Перкин, исследуя вращение плоскости поляризации в магнитном поле для растворов нескольких кислот, определял также уд. вес нормальной серной кислоты и дал следующие три числа:

$$\frac{15^\circ}{15^\circ} = 1.83904; \quad \frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.83562; \quad \frac{25^\circ}{25^\circ} = 1.83265.$$

Так как, сравнивая затем свое наблюдение для 15° с показанием Лунге $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.8384$, Перкин принимает свое данное за $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.83748$, которое отличается от $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ на 0.00156, как следует для перехода от $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, число же Лунге исправлено на взвешивание в воздухе, то надо думать, что и числа Перкина в этом отношении исправлены.[1] Если же так, то вышеприведенные наблюдения Перкина сводятся к следующим:

$$\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.8375; \quad \frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.8324; \quad \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.8274.$$

От данных Мариньяка (§ 34) соответственная разность не превосходит 0.0003, и притом всегда числа Перкина выше, чем Мариньяка, но величина различий не превосходит возможную погрешность хороших определений, так что числа Перкина, хотя и наблюденные лишь попутно, подтверждают лишь данные Мариньяка, а с числами Лунге не согласуются.

§ 48. Установив уд. вес H^2SO^4, теперь мы можем рассмотреть, как изменяется уд. вес серной кислоты, содержащей от 94 до 100% H^2SO^4, потому что, во-первых, очень часто приходится в практике иметь дело с серною кислотою этой концентрации, а во-вторых,

[1] Иначе, т. е. допустив, что число Перкина дано при взвешивании в воздухе, получилось бы для $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ невероятно низкое число 1.8365.

потому что здесь, судя по вышесказанному, находится и большой теоретический интерес. Данные Ф. Кольрауша (§ 45), приведенные к $\frac{0^\circ}{4^\circ}$, равно как и других наблюдателей, мы выразим в отношении к уд. весу H^2SO^4, который означим чрез S_1: по Кольраушу $S_1 = 1.8530$:

	94%	95%	96%	97%	98%	99%
$S\frac{0^\circ}{4^\circ}=$	1.8513	1.8540	1.8560	1.8571	1.8574	1.8564
$\frac{S}{S_1}=$	0.99908	1.00054	1.00162	1.00221	1.00237	1.00183

Весь тот же расчет производим по отношению к данным Шертеля:

	98.50%	98.66%	99.23%	99.35%	100%
$S\frac{0^\circ}{4^\circ}=$	1.8557	1.8562	1.8545	1.8537	1.8527
$\frac{S}{S_1}=$	1.00162	1.00189	1.00097	1.00054	1

А также в отношении к данным Лунге (§ 46):

	94.84%	95.97%	97.70%	98.39%	98.66%	99.47%	100%
$S\frac{0^\circ}{4^\circ}=$	1.8544	1.8563	1.8570	1.8563	1.8566	1.8552	1.8541
$\frac{S}{S_1}=$	1.00011	1.00119	1.00156	1.00119	1.00135	1.00060	1

Сверх того из данных Кремерса (§ 33) берем единственное, которое близко к избранному нами пределу. Для него $c = 1388$, $p = 93.21$, $S\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.8525$. Приняв полученное Мариньяком и мною число $S_1\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.8528$, имеем $\frac{S}{S_1} = 0.99984$. У Герлаха (§ 41) для $p = 97.22\%$ берем $S = 1.8576$, следовательно, при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ значение $\frac{S}{S_1} = 1.00259$.

Данными Бино и Кольба воспользоваться нельзя потому, что они дают лишь три десятичных, а здесь весь вопрос в очень малых изменениях уд. веса.

Так как показания приведенных исследователей значительно разноречивы, а предпочесть одно другому в отношении $\frac{S}{S_1}$ нет пока оснований, то приходится сперва сделать данные сличимыми, приведя их к немногим числам и взять из отдельных наблюдений среднее.

Для этого из данных Кольрауша, которые отличаются наибольшею полнотою и стройностию, выведено изменение величины $\frac{S}{S_1}$ с переменою состава и при помощи этих чисел все наблюдения сведены к целым процентам. Так, для 94% получено по Кольраушу 0.9991, по Кремерсу 1.0005, среднее *0.9998*, для 95% по Кольраушу 1.0005, по Лунге 1.0003, среднее *1.0004*; для 96% по Кольраушу 1.0016, по Лунге 1.0012, среднее *1.0014*; для 97% Кольрауш 1.0022, Герлах 1,0024, среднее *1.0023*: для 98% Кольрауш 1.0024, Шертель (по двум первым данным) 1.0020, Лунге (по двум наблюдениям) 1.0014, среднее *1.0019* и для 99% Кольрауш 1.0018, Шертель (два последних наблюдения) 1.0010, Лунге (два последних наблюдения) 1.0016, среднее *1.0015*, если при 100% плотность принять за единицу. Эти средние, заключающие, конечно, еще значительную погрешность, довольно близко удовлетворяются следующею кривою второго порядка, для которой при 100% $\frac{S}{S_1}=1$:

$$\frac{S}{S_1}=1+0.00167(100-p)-0.00030(100-p)^2.$$

	94%	95%	96%	97%	98%	99%	100%
Формула	0.9998	1.0008	1.0019	1.0023	1.0021	1 0014	1
Среднее	0.9998	1.0004	1.0014	1.0023	1.0019	1.0015	1
$S\frac{0^\circ}{4^\circ}=$	1.8524	1.8543	1.8563	1.8570	1.8567	1.8554	1.8528

Последняя строка дает уд. веса $\frac{0^\circ}{4^\circ}$, если $H^2SO^4=1.8528$. Формула же показывает, что при $p=97.2\%$ уд. вес будет наибольший $=1.8574$, а при 94.4% уд. вес получается такой же, как для $H^2SO^4=1.8528$. Так как первоначальные числа для креп-

ких растворов серной кислоты, судя по предшествующему сличению, рознятся даже иногда на ± 0.002 друг от друга (98%), то понятно, что выше данный средний вывод нельзя рассматривать как точный более чем до ± 0.001 в уд. весе, а потому и состав кислоты, представляющей наибольшую плотность, нельзя считать твердо установленным. Действительно, по числам Шертеля можно считать, что наибольшая плотность отвечает примерно 98.6%. Это кажется тем вероятнее, что кислота почти этого же состава составляет остаток сгущения более водных растворов, и, следовательно, есть наиболее прочное вещество из всех, образующихся из SO^3 с H^2O. Для убеждения в степени доверия к вышеприведенному выводу делаем еще определение по совокупности сведений от Лунге и Шертеля, как позднейших наблюдателей. Так как уравнение вида $\frac{S}{S_1} = 1 + A(100-p) + B(100-p)^2$, судя по предшествующему, достаточно для выражения явления, то, взяв значения $\frac{\frac{S}{S_1}-1}{100-p}$, получим уравнение прямой: $A + B\,(100-p)$, а потому можно, для регулирования данных, брать среднее из $100-p$ и соответственных значений дроби $\frac{\frac{S}{S_1}-1}{100-p}$. Таким образом получаем, взяв каждый раз среднее из двух наблюдений, два числа от Шертеля и три (последние) от Лунге:

$100-p=$	1.42	0.71	4.60	1.96	0.94
$10^5\frac{\left(\frac{S}{S_1}-1\right)}{100-p}=$	124.5	104.5	15.8	70.9	107.0
По формуле $=$	100.2	120.5	9.6	84.8	113.4

Числа последней строки разсчтены по формуле:

$$10^5\frac{\left(\frac{S}{S_1}-1\right)}{100-p} = 140.7 - 28.5\,(100-p).$$

Так как наибольшая разность отвечает Шертелю, то его наблюдения вычисляем отдельно:

$p =$	98.50	98.66	99.23	99.35
Опыт $\frac{S}{S_1} =$	1.00162	1.00189	1.00097	1.00054
Формула $=$	1.00147	1.00137	1.00091	1.00078

Средняя разность ± 0.00024, а она в уд. весе $= \pm 0.00044$, а сам Шертель в письме к Лунге (Ber., 2711, 1884) полагает, что его уд. веса заключают погрешность ± 0.0005. Следовательно, наша формула в достаточной мере удовлетворяет существующим последним определениям. Она дает следующие уд. веса:

95%	96%	97%	98%	99%	100%
1.8526	1.8548	1.8559	1.8559	1.8549	1.8528

Но и она показывает, что наибольшая плотность соответствует 97.5%, а не 98.6. Числа же уд. весов вышли по этому расчету все гораздо меньшими, чем по предшествующему, и, по совокупности имеющихся сведений, я думаю, что последний расчет ближе первого к действительности.

§ 49. Так как Мариньяк, данные которого оказываются наиболее достоверными, не определял уд. веса двугидрата $H^2SO^4H^2O$, а он легко кристаллизуется и представляет вещество, наиболее характерное между растворами серной кислоты, то мне казалось весьма полезным вновь определить уд. вес этого гидрата. Он был двукратно приготовлен, при внимательном содействии В. Е. Тищенко, из химически чистой серной кислоты и воды и очищался 9-кратною и 5-кратною кристаллизациею. Анализ полученных продуктов, произведенный 7 раз по двум отдельным способам, дал от 69.07 до 68.73% SO^3, в среднем 68.87, а состав H^4SO^5 требует, если принять $S = 32$, $O = 16$, 68.96% SO^3. Жидкие остатки кристаллизации представляли больший вес и большее до (69.27% SO^3) содержание SO^3, так что меньшее содержание SO^3 в кристаллах, чем следует по формуле, нельзя приписать избытку воды в маточном растворе, тем более, что все операции (кристаллизация,

сливание, наполнение ампулок для анализа и определение уд. веса) производились в атмосфере хорошо высушенного воздуха. Так как различия в методах анализа и в исходной титрованной жидкости оказали явное влияние на результат анализа, то я склонен приписать замеченное отступление, близкое к 0.1%, только неточности аналитических приемов, а не какому-либо отступлению состава хорошо выкристаллизованного гидрата от определенного состава H^4SO^5. Уд. вес определен в водяной ванне по способу, указанному в предшествующем § 47. Хотя уд. веса определены были несколько раз и для разных порций, но я привожу лишь результат последних двух определений, сделанных с большою тщательностью, исправленных во всех отношениях и относящихся к двум различным приготовлениям:

$$1)\ \frac{17.85^\circ}{4^\circ}=1.77452 \quad \text{и} \quad 2)\ \frac{17.75^\circ}{4^\circ}=1.77453.$$

Так как в § 38 мы видели, что для H^4SO^5 $10000k=6.28-0.0088t$, то для нее $\left(\text{так как } k=-\frac{dS}{S_0\,dt}\right)$ $S=S_0(1-0.000628t+0.00000044t^2)$, а потому получаем из наших наблюдений S_0:[1]

$$\frac{0^\circ}{4^\circ}=\frac{1.77452}{0.98893}=1.79438 \quad \text{и} \quad \frac{1.77453}{0.98891}=1.79443.$$

Так как вывод получился тождественный в пределе возможных погрешностей, то принимаю среднее $\frac{0^\circ}{4^\circ}=1.7944$. Эти определения сделаны были мною в 1885 г. вместе с В. Е. Тищенко.

В той новейшей статье Перкина, которая указана в предшествующем параграфе, находятся следующие данные для H^4SO^5 (l. с., стр. 783):

$$\frac{15^\circ}{15^\circ}=1.77806;\ \frac{20^\circ}{20^\circ}=1.77423;\ \frac{25^\circ}{25^\circ}=1.77071.$$

[1] Хотя гидрат ранее 0° (около 8° плавится) кристаллизуется, но его, как H^2SO^4, можно иметь в переохлажденном виде при 0°, а для параллельных сличений удобнее всего уд. вес отнести именно к 0°.

Считая (§ 47), что поправка на взвешивание в воздухе сделана автором, получаем:

$$\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.7766; \quad \frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.7711; \quad \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.7656.$$

А отсюда выводим, по вышеприведенному уравнению и для $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ уд. вес $= 1.7933$. Различие этого числа от полученного мною (1.7944) нельзя приписать погрешностям уд. веса, но, быть может, оно определяется тем, что Перкин имел под руками кислоту, как он сам пишет, содержащую не 84.48% H^2SO^4, как следует для бигидрата, а только 84.4%. А так как около 85% H^2SO^4 прибавка 1% возвышает уд. вес около 0.0100, то при содержании 84.48% H^2SO^4 Перкин получил бы уд. вес $\frac{0^\circ}{4^\circ} = 1.7941$, близкий к моему. Мне кажется поэтому, что данные Перкина,[1] как полученные лишь попутно при другом физико-химическом исследовании, не должны быть приняты во внимание для H^4SO^5, тем более, что Перкин не упоминает, подвергал ли он бигидрат очищению кристаллизациею.

§ 50. Нам остается дать отчет еще о немногих систематических[2] определениях уд. веса серной кислоты, да о некоторых отрывочных, но имеющих свое значение, наблюдениях, чтобы закончить с данными, касающимися уд. веса растворов серной кислоты.

Томсен дает следующие плотности d, отвечающие $\frac{18^\circ}{18^\circ}$ (Thermochemische Untersuchungen, Bd. I, стр. 46):

---

[1] Он дает еще следующие уд. веса: $H^2SO^4 2H^2O$ $\frac{15^\circ}{15^\circ} = 1.65084$, $\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.64754$, $\frac{25^\circ}{25^\circ} = 1.64467$; $H^2SO^4 3H^2O$ $\frac{15^\circ}{15^\circ} = 1.55064$, $\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.54754$, $\frac{25^\circ}{25^\circ} = 1.54493$.

[2] Вагнер (Wied. Ann., *18*, 259, 1883), исследуя вязкость растворов, дает плотность и проценты серной кислоты, но без ясного указания температуры. Немало есть других таких наблюдений, но для нашей цели они служить не могут.

$m =$ 4	$m_1 =$ 5	$d\frac{18^\circ}{18^\circ} =$ 1.4722	$n = 25$	$S\frac{0^\circ}{4^\circ} =$ 1.4848
9	10	1.2870	11.11	1.2984
19	20	1.1593	5.26	1.1683
49	50	1.0692	2.04	1.0742
99	100	1.0355	1.01	1.0382
199	200[1]	1.0180	0.502	1.0196

В последнем столбце разочтены уд. веса при 0°, относя к воде при 4° и сделав поправку на пустоту, чтобы сличить числа Томсена с другими.

Это сличение показывает, что у Томсена здесь, как и при растворах поваренной соли, нет большого согласия с данными других наблюдателей и нет вообще полной стройности чисел, потому, вероятно, что средняя погрешность уд. веса (от установки температуры «около» 18°) у него не менее ± 0.001, а потому данные Томсена мы не можем далее принять во внимание. Впрочем, и сам Томсен (Bd. 2, стр. 437), когда ему потребовались уд. веса растворов серной кислоты, воспользовался не своими наблюдениями, а данными Бино, которые даны лишь с тремя десятичными.

Оствальд в своих объемно-химических исследованиях (J. pr. Ch., *22*, 305, 1880), изучая влияние массы, дает объемы, т. е. единицу, деленную на плотность, при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ для шести растворов серной кислоты, содержащих граммовую частицу или 98 г H^2SO^4 на Q килограммов раствора.

Приводим сперва его подлинные числа, а в двух последних столбцах сводим их на обычные обозначения. Взвешивания, давшие объемы $\frac{1}{d}$, Оствальд сам исправил в отношении к пустоте:

Q	$\frac{1}{d}\frac{20^\circ}{20^\circ}$	$d\frac{20^\circ}{20^\circ}$	$S\frac{20^\circ}{4^\circ}$	n
1	0.937811	1.06631	*1.0645*	1.996
2	0.968366[2]	1.03267	*1.0309*	0.946

[1] Томсен выразил состав именно чрез $SO^3 + m_1H^2O$.

[2] Для этой самой концентрации при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ Оствальд дает в другом месте (J. pr. Ch., *16*, 385, 1877; *18*, 328, 1878) еще объемы 0.968405, 0.968348, 0.968339, 0.968422, а в 1880 г. 0.968317. Среднее из всех пяти 0.968366 приве-

Q	$\frac{1}{d}\frac{20^\circ}{20^\circ}$	$d\frac{20^\circ}{20^\circ}$	$S\frac{20^\circ}{4^\circ}$	n
3	0.978630	1.02184	*1.0200*	0.620
4	0.983855	1.01641	*1.0146*	0.461
8	0.991723	1.00835	*1.0066*	0.227
16	0.995744	1.00427	*1.0025*	0.113

Интерполируя полученные числа и приводя к 0°, получаем:

$n =$	2	1	0.5	0.25
$S\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	1.0646	1.0327	1.0158	1.0071
$S\frac{0^\circ}{4^\circ} =$	1.0717	1.0374	1.0191	1.0098
М.—О.	—0.0001	—0.0002	+0.0001	+0.0002

В последней строке даны разности чисел Мариньяка — Оствальда. Эти разности уд. весов не превосходят $\pm$ 0.0002, т. е. в пределе обычных, возможных для лучших наблюдений погрешностей, числа обоих наблюдателей одни и те же, чем и подкрепляются данные Мариньяка для слабейших растворов серной кислоты.

Вебер (Pogg. Ann., *159*, 317, 1876) определил при 16° плотность жидкого серного ангидрида SO^3 и нашел ее = 1.940. К сожалению, в мемуаре не указано, при какой температуре вода принята за единицу. Вебер показал при этом, что застывший чистый серный ангидрид плавится при + 14.8° (кипит при 46.2°), но при обыкновенной комнатной температуре представляет жидкость весьма подвижную. Тогда же он получил дымящую кислоту состава, приближенно выражающегося формулою $H^2SO^4 3SO^3$ ($m_1 = 0.25$, $m = -0.75$), потому что анализ дал 94.69% SO^3. Это вещество плавится при 8—10° и «при обыкновенной температуре» имеет плотность 1.983. Из этих чисел, в связи с данными Винклера и Мариньяка очевидно, что между H^2SO^4 и SO^3 есть сое-

дено нами. Оно показывает, что уклонения доходят до ±0.00005. Надо думать, что среднее будет ближе к действительности.

динения большего уд. веса, чем каждая из составных частей,[1] подобно тому, как это замечается между водою и серною кислотою. Это показывает, что химико-физическое отношение H^2SO^4 к H^2O и SO^3 имеет много сходного: происходит уплотнение в том и другом случае — одного и того же порядка.

Бyфф (Lieb. Ann. Ergänzungsband *4*, 151, 1866) для серного ангидрида SO^3 температуру плавления дает 20.5°, температуру застывания 25°, а температуру кипения 46—47°. Судя по данным работы Вебера очевидно, что под руками у Буффа был ангидрид с малым содержанием воды. Этот ангидрид Буффа представлял уд. вес:

$$25^\circ \quad \left.\begin{matrix}1.90915\\1.90814\end{matrix}\right\} 1.9086; \qquad 47^\circ \quad \left.\begin{matrix}1.8105\\1.8101\end{matrix}\right\} 1.8103$$

Не ясно из мемуара, делал ли Буфф поправку на взвешивание в воздухе и отнес ли он уд. вес к воде при 0° или при 4°, или при 17°. Но все же из данных этих видно что изменение уд. веса с температурой от 25 до 47° близко к $\frac{1.9086-1.8103}{25-47} = -0.00447$. Если предположить, что изменение плотности остается постоянным при переходе от 25 к 0°, то уд. вес при $0^\circ = 1.9086 + 0.00447 \times \times 25 = 2.020$, а при $16^\circ = 1.949$, т. е. больше, чем у Вебера, а это, быть может, указывает на то, что с прибавкою воды в малом количестве к SO^3 уд. вес его возрастает. Буфф имел под руками другой образчик ангидрида, плавившийся при 22°, но не совершенно застывавший. У него уд. вес

$$25^\circ = 1.92118; \quad 47^\circ = 1.81958.$$

У этого ангидрида изменение уд. веса с температурою еще более, чем у вышеупомянутого образца, а потому, приняв число 0.00447, вероятно не сделаем большой погрешности. Тогда, допустив, что Вебер отнес уд. вес к воде при 16° и поправки на

---

[1] В температуре плавления замечается также подобие отношения H^2SO^4 к H^2O и к SO^3. Примечательно, что H^4SO^5, H^2SO^4, SO^3 и некоторые из промежуточных соединений между двумя последними плавятся при температурах, друг ко другу близких.

взвешивание в воздухе не произвел, имеем из его данного для ангидрида SO^3:

$$S\frac{16^\circ}{4^\circ}=1.9369;\quad \frac{dS}{dt}=-0.00447;\quad S\frac{0^\circ}{4^\circ}=2.0084;\quad k=0.00223.$$

Значение k получилось больше, чем для каких-либо других жидкостей такой же температуры кипения, а потому уже с этой стороны исследования Буффа требуют проверки.

Для той дымящей серной кислоты $H^2SO^43SO^3$, которую получил Вебер, совершенно неизвестно изменение уд. веса с температурою. Но так как оно для H^2SO^4 близко к 0.0010, а по мере прибавления SO^3 растет (§ 36), для SO^3 достигая 0.0044, то, приняв изменение пропорциональным содержанию SO^3, получим для $H^2SO^43SO^3$ величину $\frac{dS}{dt}$, близкую к 0.0035. Тогда данное Вебера для уд. веса этого вещества при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ будет $=2.0355$. Хотя приведение уд. веса к 0° как в этом, так и в двух предыдущих примерах страдает, во-первых, отсутствием хорошо установленных данных, а во-вторых, тем, что описываемые тела плавятся выше 0°, но все же для обзора совокупности данных такое приведение к однообразной температуре всех уд. весов имеет весьма большое значение, притом все описываемые вещества застывают столь трудно, что в переохлажденном состоянии до 0° могут существовать в жидком виде.

§ **51.** Рассмотрев и по возможности взвесив отдельные данные для уд. весов растворов серной кислоты, мы можем теперь приступить к своду их в целую общую систему, чтобы чрез то не только получить эмпирическую зависимость, практике необходимую, но и воспользоваться сводом достовернейших чисел для уяснения сущности явлений, при растворении совершающихся.

Когда данных столь много, как для растворов серной кислоты, тогда необходимо разобраться в них критически и для вывода взять лишь те из чисел, которые внушают наибольшее доверие. Если же между данными, относящимися к некоторому составу, не находится проверенных чисел, внушающих особое доверие,

то ими только тогда следует воспользоваться, когда числа эти стоят вне ряда других, лучше наблюденных. Таковы, например, числа Винклера и Вебера (§§ 36 и 50) для дымящей серной кислоты. Самую бо́льшую степень доверия, по моему мнению, должно дать числам Мариньяка, затем данным Кремерса и Бино. Ими я преимущественно воспользовался в прилагаемом своде. Брать среднее из одинаково достоверных или почти одинаковых я считаю совершенно законным, особенно если разность чисел не превышает возможных погрешностей наблюдения. Но я считаю неправильным брать среднее из всяких без разбора данных, потому что число данных обеспечивает верность их среднего лишь при одинаковости погрешностей. Этими соображениями я руководился, составляя прилагаемую таблицу, дающую исходную точку всех дальнейших соображений о растворах серной кислоты.

Приводимая за сим таблица заключает свод достовернейших данных для уд. весов (исправленных на взвешивание в воздухе) растворов серной кислоты, относится к $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ (уд. вес воды тогда $=$ $= 0.99987$) и дает состав как в виде величин m по формуле $H^2SO^4mH^2O$, так и в виде процентов p, показывающих, сколько H^2SO^4 может быть получено из 100 частей по весу раствора. Сверх того, состав раствора выражен и величинами q' (§ 14), означающими, сколько граммовых частиц H^2SO^4 содержится в литре водных растворов серной кислоты. Те средние (числом 5) уд. веса, которые можно считать, по согласию существующих до сих пор достовернейших наблюдений, заключающими погрешность менее ± 0.0003 отмечены звездочкой. Затем в таблице даны сжатия C на 100 объемов происходящего раствора, если для получения его при 0° исходить из H^2SO^4 и воды. $C = S\,(100.013 - 0.4604) - 100$ (§ 53). Наконец, в таблице даются и средние удельные объемы частицы или частные $w = \frac{P}{S}\,(m + 1)$, где S есть уд. вес $\frac{0^\circ}{4^\circ}$, а P есть вес, отвечающий формуле $H^2SO^4mH^2O$. Принято, что $P =$ $= 98 + m18$. Для дымящей серной кислоты принят состав $H^2SO^4mSO^3$ и тогда $P = 98 + m80$. При уд. весах поставлены имена наблюдателей со следующими сокращениями: В. = Бино; К. = Кремерс;

m	p	q'	Уд. вес при $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}$		$S_{средн.}$	C	w
400	1.34	0.138	0.0100 M.	1.0098 Os.	1.0099	0.381	18.02
200	2.65	0.276	1.0192 M.	1.0191 Os.	1.0192*	0.689	18.05
100	5.16	0.546	1.0371 K.	1.0372 M. 1.0374 Os.	1.0372	1.268	18.12
50	9.82	1.074	1.0716 K.	1.0716 M. 1.0717 Os.	1.0716*	2.328	18.26
25	17.88	2.069	1.1334 K.	1.1337 M.	1.1336	4.043	18.59
$12\frac{1}{2}$	30.34	3.822	1.2345 K.	1.2345 M.	1.2345*	6.221	19.38
10	35.25	4.590	1.2763 K.	1.2758 M.	1.2760	6.907	19.81
5	52.13	7.612	1.4316 B.	1.4303 K. 1.4299 M.	1.4306	8.729	21.89
$3\frac{1}{3}$	62.02	9.728	1.537 B.	1.5370 K.	1.5370	9.832	23.72
$2\frac{1}{2}$	68.53	11.26	1.610 B.	1.6103 K.	1.6102	10.24	25.37
2	73.13	12.43	1.665 B.	1.6660 K.	1.6655	10.50	26.82
$1\frac{3}{7}$	79.22	14.05	1.738 B.	1.7384 K.	1.7382	10.45	29.31
$1\frac{1}{9}$	83.05	15.09	1.780 B.	1.7803 K.	1.7802	9.974	31.40
1	84.48	15.47	1.794 B.	1.7945 K. 1.7944 Мн.	1.7943*	9.664	32.32
0.5	91.59	17.23	1.8433 K.	1.8435 S. 1.8436 L.	1.8435	6.636	38.69
0	100.0	18.91	1.8529 M.	1.8528 Мн.	1.8528*	0	52.89
—0.2	103.8	—	$(SO^3 4H^2SO^4)$	1.9075 Винклер	1.9075	—	49.49
—0.4	107.9	—	$(2SO^3 3H^2SO^4)$	1.9793 Винклер	1.9793	—	45.67
—0.75	116.0	—	$(H^2SO^4 3SO^4)$	2.036 (?) Вебер	2.036 (?)	—	41.51
—1	122.5	—	(SO^3)	2.008 (?) Вебер	2.008 (?)	—	39.84

L. = Лунге и Неф; M. = Мариньяк; Мн. = Менделеев; Os. = = Оствальд; S. = Шертель.

Рассматривая эту таблицу, видно, что достоверность среднего вывода весьма неодинакова для разных растворов. Так, число 1.4306 для $H^2SO^45H^2O$ гораздо менее достоверно, чем среднее для всех более разбавленных растворов. Число же 1.0716 для $H^2SO^450H^2O$ представляет достоверность весьма большую, так как разноречие трех набюдателей, таких как Кремерс, Мариньяк и Оствальд, не превосходит 0.0001, т. е. впадает в пределы погрешностей лучших из современных определений. Наиболее достоверные данные обозначены в предшествующей таблице звездочкой, поставленной около средней величины уд. веса. Такими достовернейшими данными я считаю всего 5 и полагаю, что для них погрешность не превосходит ± 0.0002 в уд. весе. У большинства других средних выводов можно подозревать погрешность от $\pm$ 0.0003 до $\pm$ 0.0015, а для дымящей серной кислоты уд. веса едва ли известны с большею степенью точности, чем $\pm$ 0.005. Если бы полная теория предмета была совершенна, то пяти достоверных данных было бы, вероятно, достаточно для вывода полной зависимости уд. веса от состава, но, как мы увидим вслед за сим, — все существующие попытки этого рода остаются по сих пор напрасными. Серная кислота с давних пор служила пробой для испытания теоретических суждений, касающихся растворов, и не раз казалось, что найдено удовлетворительное общее представление о растворах, потому что приложение таких или иных приемов казалось оправданным над растворами серной кислоты. Это зависело лишь от того, что для проверки брались непроверенные числа и что уклонения, которые от них получились, можно было приписывать неточности наблюдений. Делая возможно полный свод лучших наблюдений, я желал между прочим расчистить тот путь, на котором столь часто до сих пор происходило удаление от верного направления — вместо желаемого приближения, хотя бы и медленного. Теперь у нас есть способ испытания приложимости воззрений о растворах — в виде свода достовернейших данных. Если бы получились уклонения, отвечающие в уд.

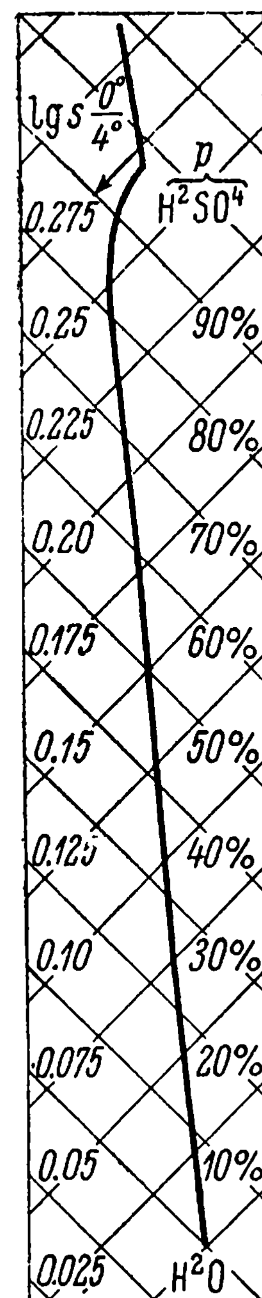
весе, например, ± 0.0005, даже ± 0.0010, в растворе состава $H^2SO^42H^2O$ или для дымящей кислоты, еще можно было бы приписывать те уклонения недостаточности данных, но если для достовернейших данных (отмеченных в таблице) находились бы уклонения такой величины, тогда следует явно отвергнуть правильность представления, положенного в основу расчета или соображения, потому что такой погрешности в опытных результатах, очевидно, не существует, а для уклонений от правильного суждения нет ни границ, ни меры. Даже в первом приближении к истине здесь нужна точность, потому что помимо нее на растворы можно глядеть, как на механические агрегаты, а не как на особый вид химической ассоциации, который в растворах, как видели выше (гл. I), признавать необходимо.

§ **52.** Первая попытка охватить всю совокупность сведений о зависимости уд. веса растворов от состава сделана была, как сказано выше (§ 40), Юром, который предполагал эту зависимость выразить логарифмическою функциею

$$p = A\lg\left(\frac{S}{S_0}\right) \quad \text{или} \quad \frac{S}{S_0} = e^{\alpha p}, \quad \text{где} \quad \alpha = \frac{1}{A}\lg C \ [45].$$

Простота попытки, тот простой теоретический смысл, который можно извлечь из этой попытки, и ее первое историческое место заставляют, сверх того, что сказано выше (§ 40), остановиться на приеме Юра. Если бы он был верен, то отложив по оси абсцисс p, а на ординатах $\lg\left(\frac{S}{S_0}\right)$, мы получили бы прямую, проходящую через начало координат. Прилагаемый чертеж показывает, что этого нет в действительности, и притом правильность побега кривой, которая, начиная от воды, сперва слабо выпукла в сторону оси ординат, потом слабо вогнута, затем опять и сильно выпукла, а наконец изломана около H^2SO^4, при переходе к дымящей кислоте, — вся эта форма кривой показывает, что логарифмическая зависимость не удовлетворяет действительности. В этом можно убедиться сверх того еще следующим способом. Если справедливо, что $p = A\lg\left(\frac{S}{S_0}\right)$, то для определения A достаточно

одного наблюдения, удаленного от $p=0$, когда $S=S_0$. Если за такое возьмем саму серную кислоту, для которой $p=100$, $\frac{S}{S_0}=$ $=1.8530$, $\lg\left(\frac{S}{S_0}\right)=0.267885$, откуда $A=373.30$. Подставляя это значение A в равенство, получим для $H^2SO^4H^2O$, у которой $p=84.48$, величину $S=1.6838$, которая столь далека от действительности (1.7943), что разность чисел невозможно приписать ни погрешности исходного числа, ни неточности окончательного. Но сделаем предположение, подобное тем, какие ныне очень часто встречаются в истории растворов, а именно, допустим, что в слабых растворах содержится уже не H^2SO^4, а бигидрат H^4SO^5. Такое предположение вызывается тем, что от воды до H^4SO^5 логарифмическая кривая (см. чертеж) близка к прямой. Из того, что для H^4SO^5 $p=84.48$ и $\frac{S}{S_0}=1.7945$ получаем: $A=\frac{84.48}{\lg 1.7945}=332.68$. Приняв это A, получаем для тригидрата H^6SO^6 ($p=73.13$) $S=1.6587$, а в действительности имеем по Бино 1.665, по Кремерсу 1.6660, разность расчета, от среднего $=0.0032$, превосходит меру допустимых погрешностей. Но все же здесь вычисленное S ближе к действительному, и не подлежит сомнению, что, взяв за исход тригидрат, получим для слабейших растворов еще большее согласие расчета с действительностью. Если, исходя из бигидрата и направляясь в сторону воды, мы можем ждать удовлетворительности логарифмической зависимости, то величина A должна получиться для слабых растворов постоянною, в пределах возможных погрешностей. Поэтому определим ее из трех лучших данных для слабых растворов, потому что данное для тригидрата нельзя считать установленным с такою степенью точности, как для:



Зависимость логарифма $\frac{S}{S_0}$ от процентного содержания H^2SO^4.

$m=$	200	50	12.5	2
$p=$	2.65	9.82	30.34	73.13
$\lg\frac{S}{S_0}=$	0.00830	0.03007	0.09153	0.22157
$A=$	319.3	326.6	331.6	330.6

Из того обстоятельства, что для трех первых (лучших) наблюдений вытекает правильное возрастание A, можно уже заключить, что логарифмическая зависимость не будет удовлетворять даже слабым растворам, но все же возьмем общее среднее из всех четырех значений $A(=327.0)$ и по нему разочтем S для четырех указанных растворов:

По расчету	$S=1.0185$	1.0715	1.2381	1.6734
По опыту	$S=1.0192$	1.0716	1.2345	1.6655

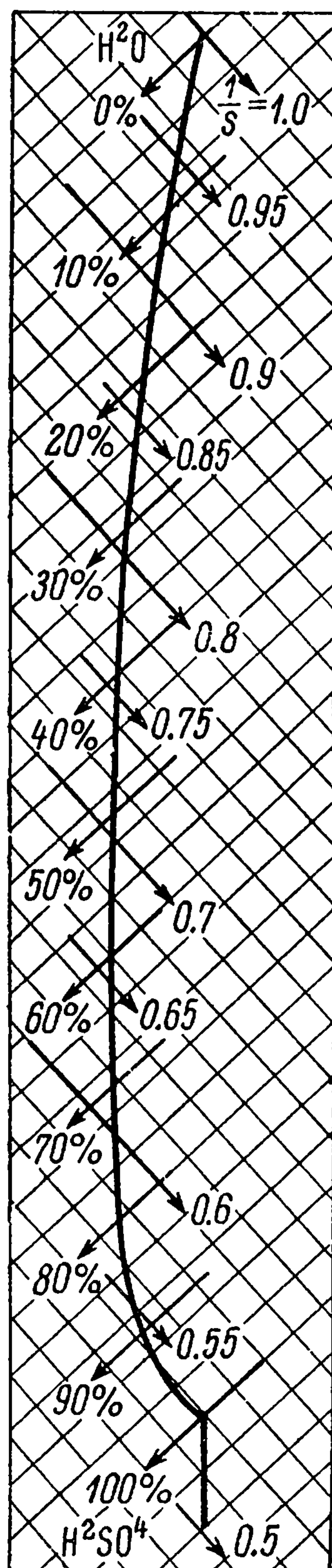
Так как разность двух последних чисел превосходит во много раз возможные размеры погрешностей, то и очевидно, что формула Юра действительности не соответствует вовсе. Даже для слабейших растворов она неприменима, потому что для $m=200$ разность от опыта вышла больше $(=0.0007)$ вероятной погрешности опыта, если для $m=50$ формулу и счесть удовлетворительною.

Следовательно, нет никакого основания допустить, что зависимость уд. веса от состава выражается логарифмически. Формулою Юра даже нельзя воспользоваться для интерполирования в сколько-либо широких размерах, потому что, приняв $A=$ $=319.3$, как следует для $m=200$, получим для $m=400$ $(p=1.34)$ $S=1.0096$, а Мариньяк и Оствальд дают числа большие, и это не случайность, а во всех слабых растворах непостоянство частного $\frac{p}{\lg(S-S_0)}$, которое должно быть по Юрў постоянным, видно из того, что оно постепенно растет, т. е. кривая близ начала координат уже явно вогнута.

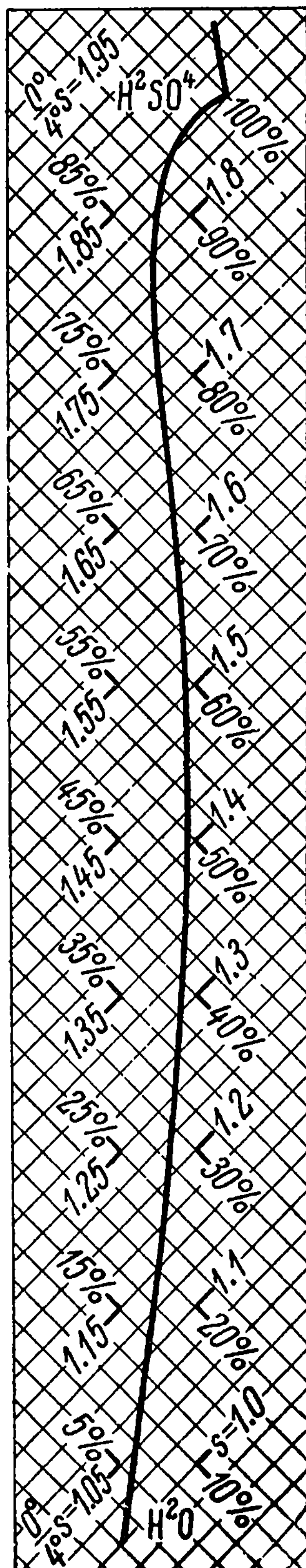
§ 53. Мне кажется не излишним обратить при сем случае внимание на то, что не будь уверенности в уд. весах до известного предела возможных погрешностей, можно было бы приписать все уклонения ошибкам наблюдений, особенно если взять среднее A,

соответствующее более крепким растворам, а именно около 330, а потому немудрено, что нередко приходили к неправильным заключениям о растворах, не имея никакого понятия об ошибках, свойственных числам, взятым в основу исследования. Ведь все изменение плотности при растворении сравнительно невелико, а потому легко придти к ошибочному выводу, если пренебрегать небольшими на первый взгляд уклонениями. Если из взгляда на логарифмическую кривую очевидно, что она далека от прямой, то, заменяя ее некоторою прямою, пересекающею действительную кривую, мы получим малые уклонения, которые, однако, не должны служить указанием справедливости замены кривой прямою. Первое приближение тогда, конечно, достигается, но оно не будет выгоднее многих других возможных приближений подобного же рода. Для демонстрации этого положения, которое имеет существенное значение для всего нашего дальнейшего изложения, мы прибегаем к помощи двух здесь прилагаемых чертежей. [См. стр. 614]. На них, как и на предшествующей диаграмме, абсциссами взяты проценты H^2SO^4, а ординатами служат уд. веса S при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ и объемы одной весовой части или дробь $\frac{1}{S}$. Получающиеся кривые и здесь, как при логарифмах, несомненно, не суть прямые линии, но, как и для логарифмической зависимости, зависимость S от p или $\frac{1}{S}$ от p можно в первом грубом приближении выразить прямою. Дело знания и понимания растворов тогда, однако, нисколько не будет подвигаться вперед, как оно не подвигается, допуская, что $\lg\frac{S}{S_0}$ находится в прямолинейной зависимости от p. Притом очевидно из сравнения трех диаграмм, что близ воды, т. е. для слабых растворов, одинаково можно допустить прямую линию взамен кривой как для S, так и для $\frac{1}{S}$, равно как и для $\lg\frac{S}{S_0}$, потому что здесь величина S близка к единице, следовательно, и $\frac{1}{S}$ $\left(\text{а } \lg\frac{S}{S_0} \text{ к нулю}\right)$ близки к единице. В частях же кривых, близких к H^2SO^4, во всех трех случаях одина-

ково очевидны быстрые уклонения от прямолинейной зависимости. Если сравним побег логарифмической и объемной кривой, то увидим между ними большое сходство. Начиная от воды, кривые близки к прямым, а для крепких растворов уклонения выражаются значительною выпуклостию. Но при этом кривая объемов на вид проще логарифмической, потому что в последней есть сперва вогнутость, лишь постепенно переходящая затем в выпуклость, а у кривой объемов выпуклость начинается от самой воды. Что же касается до кривой уд. весов, то она сперва так же вогнута, как и логарифмическая кривая, а потом выпукла, но ее начальная вогнутость столь велика, что есть такой раствор, для которого уд. вес можно расчесть прямо по уд. весу воды и H^2SO^4, если принять изменение уд. веса пропорциональным содержанию серной кислоты. Если вода имеет уд. вес S_0, а серная кислота H^2SO^4 уд. вес S_1, т. е. раствор, для которого $S_2 = \frac{S_1 p}{100} + \frac{S_0 (100 - p)}{100}$, а именно, содержащий около $60^0/_0$ H^2SO^4. Но если этот единственный раствор не дозволяет считать уд. вес в прямолинейной зависимости от процентного содержания серной кислоты, то тем более нельзя считать ни $\frac{1}{S}$, ни $\lg \frac{S}{S_0}$ выражаемыми такою зависи-



Зависимость удельного объема $\frac{1}{S}$ растворов серной кислоты от ее содержания p.



Зависимость уд. веса S при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ от числа процентов p серной кислоты.

мостию, если для них и единственного такого случая нет. Если же принять во внимание изменение кривых для дымящей серной кислоты, которая без всякого сомнения стоит в том же ряду, в который входят остальные растворы серной кислоты, то станет очевидным, что попытка выразить одною алгебраическою формулою все здесь известное обещает мало успеха, и действительно, разбор других теоретических попыток, следовавших за Юром, оправдывает такое заключение. Я не считаю возможным обойти эти попытки особенно потому, что знакомство с ними удержит, быть может, многих других, приступивших к делу изучения растворов, от повторения неизбежных начальных промахов. Но предварительно замечу еще, что подстановка вместо процентного состава p — частичного (n или m) или объемночастичного (§ 14) q', хотя совершенно изменяет вид зависимости (или форму кривых, ее выражающих), не дает, однако, никаких существенных упрощений, так что полная зависимость S, или $\frac{1}{S}$ или $\lg\frac{S}{S_0}$ не выражается простою функциею ни от p, ни от n, ни от m, ни от q'. Получающиеся зависимости, очевидно, алгебраически или геометрически очень сложны, как видно из того, что кривые, этим зависимостям соответствующие, имеют *maxima*, *minima* и перегибы. Проще всех кривая объемов. Поэтому над нею одною и остановимся. Это тем справедливее, что зависимость $\frac{1}{S}$ от состава находится в прямом отношении к реальному явлению сжатия, существующего при соединении серной кислоты с водою.

Если бы сжатия не было, тогда вместо кривой получилась бы прямая; потому что при этом, означив через v_1 постоянный объем 1% серной кислоты $=\frac{1}{100}S_1=0.0053973$, а через v_0 объем 1% воды $=\frac{1}{100}S_0=0.0100013$, имели бы $\frac{1}{S}=v_1p+v_0(100-p)$, следовательно, $\frac{1}{S}=100v_0-(v_0-v_1)p$. В действительности только для слабо дымящей серной кислоты величины $\frac{1}{S}$ близки к вычисленным по этому предположению (да и то только близки), а для

всех растворов $\frac{1}{S}$ меньше вычисленной величины. Разность и выражает сжатие, отвечающее происхождению одной весовой части раствора. Для суждения о сжатии, однако, приличнее всего относить его к объемам, а не к весу, поэтому обыкновенно его рассчитывают на 100 объемов происходящего раствора. Очевидно, что величина этого сжатия C будет выражаться чрез

$$C = \left[100v_0 - (v_0 - v_1)\,p - \frac{1}{S}\right] 100S = S\,(100.013 - 0.4604p) - 100.$$

Таким образом разочтены величины сжатия C, приведенные в предпоследнем столбце таблицы, помещенной в § 51, и эти же величины, отвечающие 0°, нанесены на прилагаемую диаграмму, в которой C отложены как ординаты, а абсциссами служат величины $n = \frac{100}{m}$ от $n = 8$ до $n = 100$. Хотя для более слабых, чем $n = 8$, растворов имеется много достоверных чисел, но я их не ввожу пока в расчет, потому что для них сжатие быстро изменяется, да и раствор, которому отвечает наибольшее сжатие, лежит, несомненно, около $n = 50$, а первый интерес всего этого предмета состоит именно в определении раствора, соответствующего наибольшему сжатию. Юр первый (§ 40) обратился к этому вопросу. Потом его подробно разбирал Лангберг в «Анналах Поггендорфа» (*60*, 56, 1843) и в «Nyt Magazine for Naturvidenstaberne» (1849). Эта последняя статья известна мне по реферату самого Лангберга, помещенному в «Fortschritte der Physik» (224, 1849). Лангберг признал, как Копп, Кольб и другие, что Юр точно определил наибольшее сжатие отвечающим тригидрату $H^2SO^42H^2O$. Но Бино это отрицает (§ 42), а потому мы вновь обращаемся к предмету, взяв данные для 0°. Замечу при этом, что Юр и Лангберг свои расчеты вели для 60°Ф = 15.55°, а Бино относил к 0°.

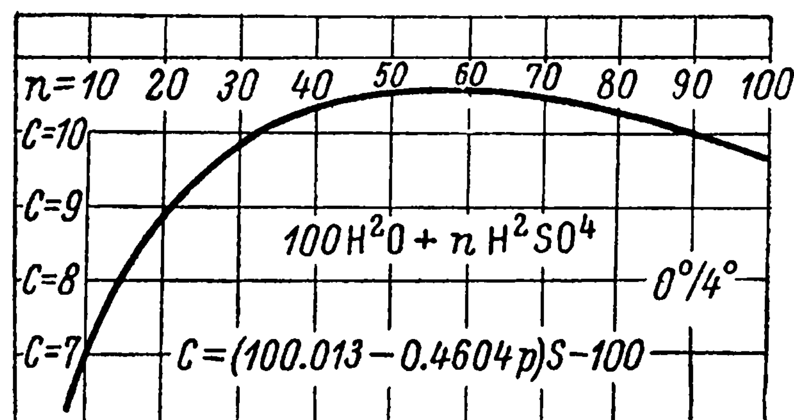
Так как сжатие C при $n = 0$ (вода) и $n = \infty$ (H^2SO^4) равно нулю, то я выражаю его в виде

$$C = \frac{n}{a + bn + cn^2 + \ldots}$$

Поэтому

$$\frac{n}{C}=a+bn+cn^2+\dots$$

Очевидно, что наибольшее сжатие достигается тогда, когда $\frac{dC}{dn}=0$, или, что все равно, при том n, при котором $a=cn^2+$ $+2dn^3+\dots$ А для того, чтобы знать степень точности такого вывода, необходимо определить погрешность в C или $\triangle(C)$, допуская, что в уд. весе (как самой H^2SO^4, так и ее растворов) существует погрешность $\triangle(S)$. Если принять $\triangle(S)=\pm 0.0003$ (а она, вероятно, в среднем не менее этой величины), то при $n=8$[1] погрешность в сжатии $=$ $=0.035$, при $n=50$ она $=0.044$, а при $n=100$ она $=0.046$, а в тех величинах $\frac{n}{C}$, которые мы станем подвергать расчету, от погрешности уд. веса ± 0.0003 может происходить погрешность: при $n=8$ равная[2] ± 0.007, при $n=50$ она достигает ± 0.020, а при $n=100$ равняется уже ± 0.049, т. е. в 7 раз превосходит погрешность при $n=8$. Способ же наименьших квадратов основывается на допущении той вероятности, что погрешности всех наблюдений одинаковы, а потому, расследуя изменение $\frac{n}{C}$ с n, нельзя им прямо руководиться, и необходимо, чтобы при малых n согласие расчета с действительностью было бо́льшим, чем при значительных n, даже в пределе от $n=8$ до $n=100$. Притом и погрешность уд. весов не



Сжатие C на 100 объемов происходящего раствора серной кислоты. Состав выражен $100H^2O+nH^2SO^4$.

[1] Вообще в данном случае погрешность $\triangle(C)=\triangle(S)\,(0.291pS+100)$, где $0.291=\frac{1}{S_1^2}$.

[2] Вообще она близка к $\frac{\triangle(C)\,n}{C^2}$.

одинакова в разных случаях. Для $n = 8$ и $n = 100$ она, вероятно, меньше, чем для всех промежуточных значений, потому что при них, за недостатком иных точнейших наблюдений, пришлось почти исключительно пользоваться данными Кремерса и Бино, а у них должно подразумевать $\Delta(S)$ бóльшую чем ± 0.0003 и, быть может, даже доходящую до ± 0.0020.

Вследствие всего этого наше расследование пришлось направить особым способом, который мне кажется достаточно удовлетворяющим цели — найти вероятнейшие величины сжатия в пределе от $n = 8$ до $n = 100$ на основании наблюдений, среди которых только два предельных наиболее достоверны. Дело было бы проще, если бы можно было считать, что уд. вес как для H^2SO^4, так и для $n = 8$ и $n = 100$ определен безошибочно, но должно не забыть, что и в этих числах есть своя погрешность.

Величины $\frac{n}{C}$ в указанном пределе при 0° суть:

$n =$	8	10	20	30	40	50	70	90	100
$C =$	6.221	6.907	8.781	9.832	10.236	10.496	10.445	9.974	9.664
$\frac{n}{c} =$	**1.286**	**1.448**	**2.278**	**3.051**	**3.908**	**4.764**	**6.702**	**9.023**	**10.347**
(A) =	1.289	1.449	2.246	3.052	3.883	4.758	6.703	9.024	10.367

Последняя строка представляет результат расчета по формуле (A), по которой $\frac{n}{C} = 1.449 + 1.5965x - 0.0165x^2 + 0.0227x^3$, где $x = \frac{n-10}{20} = 0.05n - 0.5$. Такое x взято было для облегчения расчета, когда я взял $\frac{n}{C}$ для $n = 10$, 30, 50, 70 и 90 за исходные. Данное для $n = 20$ я считаю сомнительным само по себе, а данное для $n = 40$ не взято было лишь потому, что чрез него нарушилось бы равенство промежутков, значительно облегчающее всякие интерполяционные расчеты. Для первоначального расчета я не взял двух наиболее достоверных чисел $n = 8$ и $n = 100$, потому что при их посредстве желал испытать применимость формулы, которую искал. Она оказалась, как видно, достаточно удовлетворительною даже для этих данных, хотя они и не взяты были для расчета и находятся вне пределов интерполяции. Для

$n=8$ по (A) находим $C=6.206$ вместо 6.221, что удовлетворяет возможным погрешностям опытного определения, потому что уд. вес по (A) вычисляется 1.2343, а наблюдение дает 1.2345. Точно так же для $n=100$ формула дает $C=9.646$, вместо 9.665, а мы выше видели, что здесь можно ждать погрешность $\triangle(C)$, доходящую до ± 0.046, а она достигла только до 0.019. Если затем оказалось довольно значительное различие вычисленного ($C=8.905$) сжатия от опытного ($C=8.781$), то это относится именно к тому $n=20$, для которого в уд. весе существует значительное разноречие. По формуле (A) получаем $S=1.4327$, а Кремерс дает 1.4318, Бино 1.432, Мариньяк 1.4299, но числа Кольба дают 1.433, так что и здесь формула (A) не удаляется от опыта дальше возможных погрешностей и существующих разноречий. А так как она удовлетворяет огромной совокупности данных от $p=30$ до $p=85\%$, то формулу (A) можно считать более вероятною, чем отдельные наблюдения, особенно в случае разноречивых показаний, как для $n=20$.

Хотя таким образом формула (A) в достаточной мере удовлетворяет опыту, тем не менее она не может считаться несомненным выражением действительности, потому что выведена она, во-первых, без знания истинного закона, которому следует сжатие при растворении, и, во-вторых, без особо тщательных определений, лежащих именно в том пределе концентраций, из которых найдена. А так как в этом пределе лежит наибольшее сжатие, то судить по формуле с уверенностию о его положении нельзя. Достаточно припомнить, что в сжатии будет погрешность около ± 0.05, если в уд. весах будет погрешность ± 0.0003, а за точность этой степени в уд. весах растворов серной кислоты нельзя ручаться. Следовательно, нельзя ждать из существующих данных решения вопроса о том: где около составов $n=50$ до $n=70$ (p от 70 до 80) лежит наибольшее сжатие, потому в этом пределе C меняется очень мало от 10.50 до 10.45, т. е. лишь на величину возможной погрешности. Если формула (A) указывает на то, что наибольшее сжатие приходится около $n=55$, то это значит, что оно находится где-либо вблизи этого места, и

современные данные не решают этого вопроса с точностию большею чем на n от 45 до 60. Вопрос о совпадении этого наибольшего сжатия с определенным составом $H^2SO^4 2H^2O$, для которого $n = 50$, может быть ныне освещен, как мне кажется, только двумя способами, которым посвящен следующий параграф.

§ 54. Если наибольшее сжатие отвечает определенному составу $H^2SO^4 2H^2O$ в силу того, что между водою и серною кислотою при указанном отношении весов существует особо значительное воздействие, сообразное химическим свойствам составных начал, то должно ждать, что это воздействие, как и все ему подобные, будет с изменением температуры выражаться слабее или явственнее и сохранит свое существование в довольно широком пределе температуры, т. е. не исчезнет с ее изменением. А потому было очень интересно, на основании имеющихся данных, определить изменение сжатия при разных температурах, конечно в возможно широком пределе и преимущественно для определения наибольшего сжатия. Только у одного Кремерса есть ряд однообразно собранных данных этого рода, и ими я воспользовался далее, не присоединяя к ним чьих-либо других данных уже потому, что в рассматриваемом случае особо важно было иметь не столько абсолютную точность величин сжатия, сколько относительную их изменяемость, а в числах одного и того же наблюдателя, притом такого, как Кремерс, если можно ждать погрешностей, то незначительных и однородных. Без дальнейших объяснений привожу прямой результат расчетов, исходом для которых служили прямо числа самого Кремерса, данные в § 33.[1] Состав выражен, как и выше, чрез n (число частиц H^2SO^4 на 100 частиц воды), числа приведены для 60° и 100°. Серной кислоте H^2SO^4 приданы вероятнейшие ее уд. веса $\frac{0°}{4°} = 1.8528$; $\frac{60°}{4°} = 1.7930$; $\frac{100°}{4°} = 1.7557$. Сжатия приводятся на 100 объемов происходящего раствора (§ 53) и даются лишь с сотыми долями, потому что и в них погрешность, вероятно, более 5, т. е. более ± 0.05. Данные нанесены

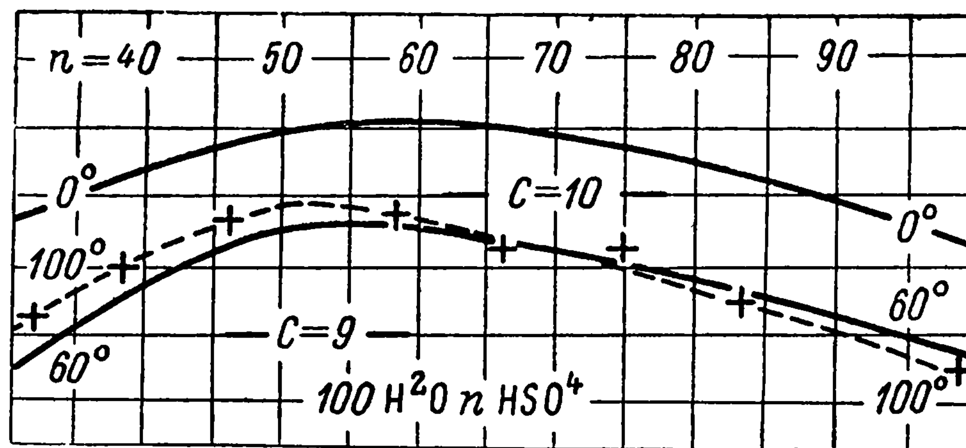
---

[1] Для всех концентраций от $c = 171$ до $c = 537$.

на прилагаемый чертеж в виде сплошных кривых, причем абсциссами служат величины n, как в § 53. На чертеже дана также кривая сжатий при 0°, судя по совокупности данных, рассмотренных в предшествующем параграфе:

$c=$	171.1	207.1	250.6	316.9	358.9	405.7	453.2	536.7
$n=$	31.4	38.0	46.1	58.1	65.8	74.5	83.3	98.6
60° $C=$	8.89	9.26	9.59	9.76	9.57	9.67	9.31	8.87
100° $C=$	9.11	9.44	9.73	9.81	9.57	9.63	9.24	8.76

Эти числа и прилагаемая диаграмма показывают, что с возвышением температуры кривая сжатия значительно изменяется, но положение наибольшего сжатия остается прежнее. Даже при высших температурах оно оказывается яснее, чем при 0°. Это тем примечательнее, что при всех температурах наибольшее изменение плотности с температурою $\left(\frac{dS}{dt}\text{ или } K\right)$ и определитель расширения (k) наибольший отвечают (§ 37) не $H^2SO^4 2H^2O$, как наибольшее сжатие, а соответствуют составу $H^2SO^4H^2O$, что должно сильно влиять на изменение сжатия. Влияние это сказалось в изменении изгиба кривых, но не в положении наибольшего сжатия. Не входя в дальнейшее рассмотрение изменений сжатия с переменою температуры, а также не останавливаясь на тех погрешностях данных (например, у Кремерса при $c = 358.9$ и 405.7 или, по крайней мере, в одном из этих данных), которые становятся очевидными при изучении сжатия, я считаю необходимым заметить, что неизменность в пределе точности определений положения наибольшего сжатия дает гораздо более права соглашаться с Юром (§ 40), чем с Бино (§ 42), а потому ранее



Сжатие С на 100 объемов происходящего раствора при изменении n в формуле $nH^2SO^4 + 100H^2O$ и при температурах 0,60 и 100°.

появления новых, особо тщательных определений, следует считать, что при соединении H^2SO^4 с H^2O наибольшее сжатие совершается около того отношения, при котором происходит высший возможный, по химическим учениям времени, гидрат H^6SO^6, отвечающий SO^3 с заменою всего кислорода эквивалентным количеством водных остатков $S(OH)^6$, подобно тому, как высший гидрат, отвечающий C^2H^6, есть кристаллическая щавелевая кислота $C^2(OH)^6 = H^2C^2O^4 2H^2O$. Как в ней, так и в серной кислоте только два из шести водородов обычно замещаются металлами, и если для щавелевой кислоты полный гидрат признается из-за его отдельного существования, то это еще не может служить к отрицанию высшего гидрата серной кислоты, потому что он демонстрируется иным путем. Так, фтор, хотя долго и не умели уединить, должно было признавать, и нет повода утверждать, что не найдется способа получить в отдельной самостоятельности $H^2SO^4 2H^2O$, как нашли же наконец способ получить и фтор в свободном виде.[1]

Если же допустить, что действительно, притом при всех температурах, серная кислота с водою дает наибольшее сжатие при образовании именно $H^2SO^4 2H^2O$, то это допущение можно положить затем в основу изучения и дальнейшего розыскания зависимости уд. веса растворов от состава. Не думая, что в настоящее время, когда общие законы растворов еще не известны, было бы возможно полное решение предстоящих задач, я постараюсь, по возможности, облегчить путь дальнейшим соображениям, сообщая о некоторых из числа попыток, мною произведенных. Притом я направляю свои замечания в сторону, меня лично убедившую лишь в том, что вышеприведенное (§ 53) выражение (A) по своей форме не отвечает закону сжатия, хотя и отвечает фактам в достаточной мере точности. Убедившись, что $\frac{n}{C}$ с достаточной для современной степени точности может выражаться параболой третьего порядка $\frac{n}{C} = a + bn + cn^2 + dn^3$, я должен был

[1] Первые мои попытки кристаллизации H^6SO^6 были безуспешны, но я не отказываюсь думать, что и этот способ может дать успех.

попытаться по возможности обследовать эту зависимость. Очевидно, из допущения, что при наибольшем сжатии C должно существовать условие: $a = cn^2 + 2dn^3$, а если оно наступает при $n = 50$, то $a = 2500(c + 100d)$, откуда следует, что знание одного из этих трех коэффициентов значительно облегчит отыскание остальных двух. Но выражение $\frac{n}{C} = a + bn + cn^2 + dn^3$ принято было мною именно для того, чтобы удовлетворить условию, что при $n = 0$ значение C также равно нулю [[46]] и близ него имеется достаточно данных, при помощи которых можно величину постоянного a определить с большою точностию, если наше уравнение способно выразить не только C при $n = 0$, но и при n от 10 до 100.

Очевидно, что точность в определении $\frac{n}{C}$ не может быть большею, чем в C,[1] т. е. надо допустить погрешность в a по крайней мере ± 0.03. Рассчитывая из данных от $n = 0$ до $n = 10$ значение a, получаем его $= 0.64$ до 0.69, а потому, приняв общее среднее $a = 0.650$, будем близки к данным опытов, которые и в предшествующем расчете (A) (§ 53), если его разрешить по n, дают $a = 0.6438$. Притом несомненно, что значения $\frac{n}{C}$ близ $n = 0$ до $n = 10$ следуют очень близко к прямой, выражаемой примерно равенством $\frac{n}{C} = 0.65 + 0.08n$.[2] Если таким образом a принять $=$

---

[1] Если точность в C при малом содержании H^2SO^4, когда и сжатие мало, будет $100\triangle(S)$, то тогда точность частного $\frac{n}{C}$ будет около $\frac{100\triangle(S)}{C}$, следовательно, будет меньше точности определения сжатия. Если $\triangle(S)$ примем ± 0.0001, то и тогда точность a не больше ± 0.03.

[2] Это и все дальнейшее касается, однако, растворов лишь таких, которые содержат на $100H^2O$ более $2H^2SO^4$, потому что в плотности слабейших есть уклонения, а все сведения о слабых растворах показывают, что способы их отношения к сжатию иные, чем у крепких растворов, и при смешении самой серной кислоты с малою массою воды это очевидно и было выше разобрано (§ 48).

$=0.650$, то $c+100d=0.00026$. Очевидно, что тогда $\frac{n}{C}=0.65+$ $+bn+(0.00026+100d)n^2+dn^3$, а отсюда [47]

$$\frac{\frac{n}{C}-0.65}{n}-0.00026n=b+d(100n+n^2).$$

Или $y=b+dx$. Следовательно, должна получиться прямолинейная зависимость y от x, и по ней величины b и d могут быть отысканы с большею достоверностию из совокупности данных, если все посылки справедливы. Находим значения y (которые равны первой части предшествующего равенства) и x (которые равны $100n+n^2$):

$n=$	8	10	20	30	40	50	70	90	100
$x=$	864	1100	2400	3900	5600	7509	11900	17100	20000
$1000y=$	77.4	77.2	76.2	72.2	71.0	69.3	68.3	69.6	71.0

Эти числа y, очевидно, изменяются с достаточною правильностию, но не в прямолинейной зависимости от x, потому что при возрастании x они сперва постепенно уменьшаются, а потом явно возрастают. Поэтому я считаю доказанным, что вид выражения $\frac{n}{C}=a+bn+cn^2+dn^3$ не отвечает истинной зависимости сжатия от числа частиц серной кислоты, в растворе находящейся.

§ 55. А между тем в сжатии видна сравнительная простота изменения, так что невольно напрашивается вопрос об изучении его зависимости от состава. Притом уже были попытки его выразить, и если они увенчаются успехом, разрешится и зависимость уд. веса от состава, потому что по сжатию плотность рассчитывается легко, зная уд. вес веществ, раствор образующих. Поэтому еще раз возобновим вопрос о форме кривой сжатия. В предшествующих параграфах мы рассматривали одну среднюю часть всей кривой, далее же остановимся не только на всей кривой, но особенно на ее начальной и конечной ветвях. Для того же, чтобы не терять из виду химический состав раствора, а в то же время в одном и том же смысле рассматривать обе конечные ветви

кривой,[1] мы выразим теперь состав растворов содержанием r (§ 14) числа частиц воды и серной кислоты, считая сумму частиц равною 100. Поэтому состав $100H^2O + nH^2SO^4$ отвечает составу $(100-r)$ $H^2O + rH^2SO^4$, следовательно $r = \frac{100n}{n+100}$, а потому наибольшее сжатие (на 100 объемов происходящего раствора) отвечает $r = 33.33$. В дальнейшем расследовании, однако, оставим пока в стороне обычный способ выражения сжатия и примем другой, который мне кажется явственно выражающим совокупность всех объемных изменений, при растворении происходящих. А именно, определим действительные объемы, отвечающие 100 частицам раствора. Если в растворе содержится rH^2SO^4 и $(100-r)\,H^2O$, то вес 100 частиц раствора P будет известен: $P = 98r + (100-r)\,18 = 80r + 1800$. Разделяя этот вес на S, получим объем V, отвечающий 100 частицам раствора.[2] В этом смысле составлены прилагаемая ниже таблица [см. стр. 626] и соответственный ей чертеж [см. стр. 631]. Чертеж прямо дает относительный объем, занимаемый раствором, и если бы сжатия не было, то конечные точки соединялись бы прямою. Избранный способ выражения дает легкую возможность включить дымящую кислоту и серный ангидрид $(r = 0)$ в обзор совокупности явлений, над серною кислотою наблюденных, если состав дымящей серной кислоты выразить чрез $r'H^2SO^4 + (100 - r')SO^3$. Заметим еще, что, при выражении $rH^2SO^4 + (100-r)H^2O$, число частиц H^2O со включением воды, содержащейся в H^2SO^4, $= 100$ и переменное r показывает число частиц SO^3 на $100H^2O$, а при выражении состава чрез $r'H^2SO^4 + (100-r')SO^3$ число частиц $SO^3 = 100$, а r' показывает число частиц H^2O на $100SO^3$. Для того, чтобы ближе судить об изменении объемов около самой H^2SO^4, в прилагаемой таблице взяты из § 48 и § 34 некоторые уд. веса, в предшествующую таблицу не вошедшие, так как они добыты из опытов при помощи некоторых предположе-

---

[1] Если бы состав выразить по n, легко видеть конец, близкий к воде, но не видно конца, близкого к H^2SO^4, потому что он идет в бесконечность.

[2] Величины V равны 100 w в таблице § 51, т. е. V, как и w, выражает средний удельный объем частиц раствора.

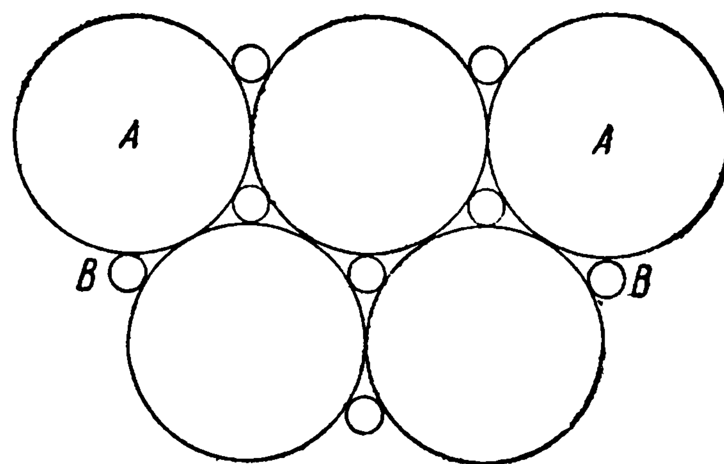
	H^2SO^4	$S\frac{0°}{4°}$	P	$V=\frac{P}{S}$		SO^3	P_1	$V_1=\frac{P_1}{S}$		$\%H^2SO^4$
$r=$	0	0.9999	1800	1800.2	$r_1=$	0	1800	1800.2	$p=$	0
	0.249	1.0099	1819.9	1802.1		0.249	1815.4	1797.6		1.34
	0.498	1.0192	1839.8	1805.2		0.495	1830.7	1796.2		2.65
	0.990	1.0372	1879.2	1811.8		0.980	1861.8	1795.0		5.16
	1.961	1.0716	1956.9	1826.2		1.923	1919.2	1790.9		9.82
	3.846	1.1336	2107.7	1859.3		3.704	2029.6	1790.4		17.88
	7.407	1.2345	2392.6	1938.1		6.900	2227.8	1804.6		30.34
	9.091	1.2760	2527.3	1980.6		8.333	2316.6	1815.5		35.25
	16.667	1.4311	3133.3	2189.4		14.285	2685.7	1876.6		52.13
	23.077	1.5370	3646.2	2372.3		18.750	2962.5	1927.5		62.02
	28.571	1.6102	4085.7	2537.5		22.223	3177.8	1973.5		68.53
	33.333	1.6655	4466.7	2681.9		25.000	3350.0	2011.4		73.13
	41.176	1.7382	5094.1	2930.7		29.166	3608.3	2075.9		79.22
	47.370	1.7802	5589.6	3139.9		32.143	3792.9	2130.6		83.05
	50	1.7943	5800.0	3232.5		33.333	3866.6	2154.9		84.48
	66.667	1.8435	7133.3	3869.4		40.000	4280.0	2312.7		91.59
	77.727	1.8526	8018.2	4327.7		43.733	4511.4	2435.2		95
	90	1.8559	9000.0	4849.4		47.368	4736.8	2552.3		98
	100	1.8528	9800.0	5289.3		50	4900.0	2644.6		100
$r'=$	90	1.8773	9620.0	5124.4		52.632	5063.2	2696.5		101.87
	80	1.9075	9440.0	4948.9		55.556	5244.4	2749.3		103.81
	60	1.9793	9080.0	4567.5		62.500	5675.0	2867.1		107.93
	25	2.0355	8450.0	4151.3		80.000	6760.0	3321.1		115.98
	0	2.008	8000.0	3984.0		100	8000.0	3984.0		122.50

ний, а не составляют прямого результата наблюдений. В прилагаемой таблице два ряда столбцов. В первом ряде даны r или r' и соответственные им P и V, т. е. исходом служит нормальная серная кислота H^2SO^4, дающая раствор или с $(100-r)H^2O$, или с $(100-r')SO^3$. А во втором ряде столбцов даны r_1, P_1 и V_1, когда за исход взят серный ангидрид SO^3, который с водою дает или обычные растворы серной кислоты, или дымящую кислоту, При этом опять общее число чистиц принято за 100 и r_1 выражает число частиц SO^3, следовательно, число частиц воды $=$ $=(100-r_1)H^2O$. Очевидно поэтому, что $r_1=\frac{100\,r}{100+r}=\frac{100\,n}{2\,n+100}$ или $r_1=\frac{10000}{100+r'}$, а сумма веса всех 100 частиц равна $P_1=$ $=80r_1+18\,(100-r_1)=62\,r_1+1800$; объем же $V_1=\frac{P_1}{S}$. По объемам первого ряда V можно судить, насколько изменяется объем при замене в растворе частиц воды тем же числом частиц серной кислоты или этих последних серным ангидридом, и дело изучения объемов распадается надвое: на изучение замены воды H^2SO^4 и частицами SO^3. При изучении объемов второго ряда V_1, сама H^2SO^4 занимает средину, для нее $r_1=50$ и одним способом выражен ее переход как в слабые растворы, так и в дымящую кислоту. Так как сама H^2SO^4 выделяет при нагревании пары SO^3, то очевидно, что в ней можно признать готовые частицы SO^3, и, следовательно, второй вид изучения объемов представляет свою особую поучительность. Считаю необходимым еще заметить, что изучение объемных отношений в том виде, как мы здесь приводим, не требует знания (и с большою точностию) объема вещества, растворяемого в воде, потому что каждый объем получается только на основании сведений, относящихся к составу и уд. весу того раствора, к которому относится, тогда как изучение сжатия (на 100 объемов происходящего раствора) требует предварительного изучения вещества растворяемого. Это дает возможность применять предлагаемый здесь способ ко всяким растворам, например, к растворам HCl или NaCl, хотя бы мы вовсе не имели

понятия о плотности жидкого растворенного вещества. Сверх того предлагаемый здесь способ изучения явлений растворения имеет за собою выгоду полной наглядности. Все дело растворения представляется при нем в такой простоте, как смешение между собою зерен различной степени крупности, например гороха и проса, если мы, ради, конечно, одной наглядности, уподобим частицы воды крупинкам проса, а частицы серной кислоты горошинам. $100A$ крупинок проса занимают известный объем v_0 и $100A$ горошин дают объем v_1. Если смешается rA горошин с $(100-r)A$ крупинок проса, получим опять $100A$ зерен, но объем будет не равен $\frac{rv_1}{100}+\frac{(100-r)\,v_0}{100}$, а получится некоторый свой объем v, который будет отличаться от разочтенного и будет меньше, чем он. Но когда происходит простое механическое смешение, подобное даже смешению зерен, промежутки которых могут вмещать прибавляемые иные зерны, тогда все же невозможен тот случай, чтобы замена малых зерен большими вела к уменьшению объема, хотя чрез замену данного числа больших зерен таким же числом малых может происходить уменьшение объема, достигающее до того, что получающийся объем равен объему оставшихся больших зерен, потому что прибавленные малые зерна могут занимать промежутки, остающиеся от больших зерен, т. е. объем v_1 ($100A$ больших зерен отвечающий) может превращаться в меньший v даже до того, что $v=\frac{rv'}{100}$, но никак не может при механическом смешении $(100-r)A$ мелких зерен с rA крупных получиться объем менее $\frac{rv}{100}$. Химическими силами, при растворении действующими, достигаются иногда даже такие сжатия, которые для механического смешения совершенно невозможны. Это видно именно при рассмотрении объемов V_1, потому что объем воды уменьшается чрез замену малого числа ее частиц малым числом более крупных частиц SO^3 до того, что становится меньше объема самой воды, как видно в прилагаемой таблице. Но все же при растворении, нами рассматриваемом, ни разу не

достигается того, чтобы объем раствора v был меньше $\frac{v_1 r}{100}$ или $\frac{v_0(100-r)}{100}$, но он всегда меньше их суммы.[1]

[1] Если шары (или зерна) данного диаметра плотнейшим образом наполняют пространство, равное единице, то между ними, как показывает расчет, остается незанятое пространство, имеющее емкость $\frac{1-2\pi}{9}=0.302$, и в этом пространстве совершенно свободно могут вмещаться шары, диаметр которых не более 0.1547 диаметра начальных шаров, так что эти малые шары могут занимать, не раздвигая больших шаров, от 30.2 до 0.255% всего пространства Этот случай схематически выражен на прилагаемом чертеже. Другой случай, однако, более часто может встречаться, когда диаметр малых шаров таков, что они не могут свободно вмещаться между большими шарами и их раздвигают. В первом случае замена некоторого числа больших шаров таким же числом малых поведет к тому, что объем уменьшится до $\frac{v_1 r}{100}$, во втором случае объем сократится, но будет больше, чем $\frac{v_1 r}{100}$. В растворах серной кислоты, изойдем ли из SO^3 или из H^2SO^4, замечается лишь последнее, и если продолжать приводимое сравнение, это будет понятно из относительного объема частиц воды (18.0) и серной кислоты H^2SO^4 (52.9) или SO^3 (39.8). Если пойдем с иной стороны, т. е. возьмем v_0 объем массы малых шаров, то замена их равным числом больших шаров должна вести к тому, что объем получится больший чем $\frac{v_0(100-r)}{100}$, но меньший чем $\frac{v_0(100-r)}{100}+\frac{v_1 r}{100}$, как это и понятно по существу дела. Хотя я не придаю всему этому образному представлению реального значения по отношению к пониманию природы растворов, тем не менее, я производил несколько соответственных опытов с зернами разного диаметра, и опыт подтвердил расчет. А он, между прочим, объясняет самым наглядным образом то явление, что прибавка первых количеств воды к H^2SO^4 ее уд. вес увеличивает: между большими частицами серной кислоты малые частицы воды умещаются, мало раздвигая их, а масса, в объеме заключающаяся, т. е. уд. вес, между тем,

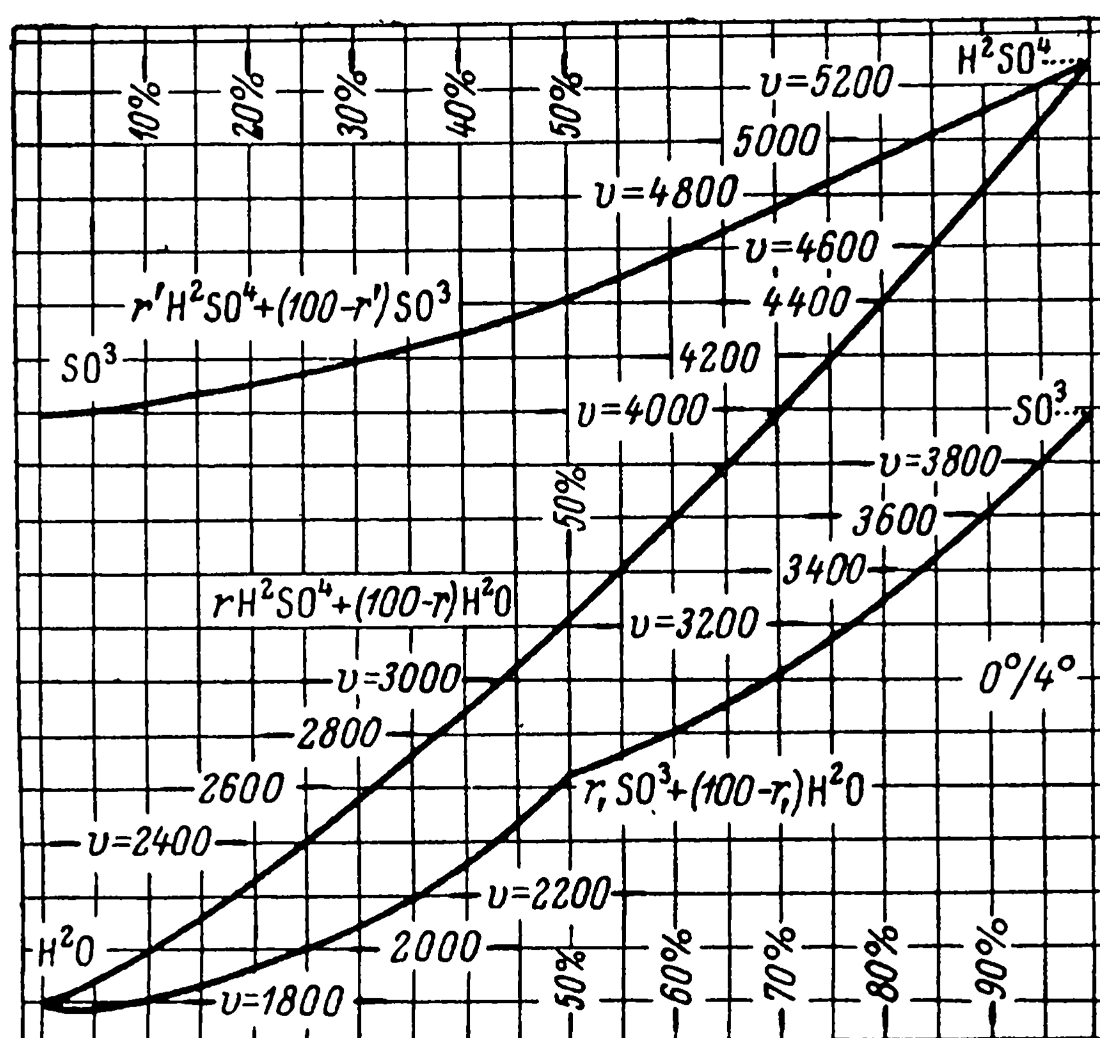


Схематическое изображение механического смешения больших шаров A с малыми B, могущими не раздвигать больших шаров, т. е. при смешении давать большое сжатие.

Прилагаемая диаграмма своею нижнею кривою, идущею от H^2O к SO^3, выражает изменение объема при растворении этих веществ. Форма кривой в нижней ее половине известна с достаточною точностию, а в верхней, отвечающей дымящей кислоте, только приближенно. Но и при этом очевидно, что около нормальной серной кислоты, для которой $r_1 = 50$, существует явное изменение зависимости объема от состава, что выразилось таким родом изменения побега кривой, который мы станем называть «переломом» кривой. Между SO^3 к H^2O, без всякого сомнения, самое характерное соединение есть H^2SO^4, и оно кривою изменения объемов выражено резко и совершенно определенно. Чтобы видеть этот перелом без графического изображения, необходимо знать изменение v_1 с переменою r_1, т. е. $\frac{dv_1}{dr_1}$. По расчету оказывается, что эта величина при $50^0/_0$ близка к 9.1, если состав содержит более воды, чем в H^2SO^4, а когда количество воды менее, чем в H^2SO^4, тогда $\frac{dv_1}{dr_1}$ при $50^0/_0$ близко к 5.1, т. е. при H^2SO^4 происходит *разрыв сплошности* $\frac{dv_1}{dr_1}$, и эта величина сразу изменяется почти в двойную. Для нас это не первый случай перелома кривой именно около H^2SO^4. Кривые определителя расширения (§ 37), логарифма $\frac{S}{S_0}$ (§ 52), уд. веса и уд. объема (§ 53) также представляют перелом около H^2SO^4. А надо не забыть, что H^2SO^4 непрочное тело, выделяет SO^3, дает прочнейший гидрат Мариньяка, близкий по составу к H^2SO^4 $0.1H^2O$. Следовательно, получение тех изменений, которые наблюдаются при определении

увеличивается. В смысле теории растворов предшествующие образные сравнения страдают тем, что нам недостает ныне сведений о весе частиц воды и серной кислоты, быть может вода и в самом деле представляет частицы H^6O^3, как утверждают часто, и тогда все выводы получатся иными. Но мне кажется, что в педагогическом или демонстративном отношении вышеприведенные сравнения могут оказать некоторую услугу уже тем, что показывают химизм растворов с очевидностию. При механическом смешении не может быть того, что замечается при первой прибавке SO^3 к H^2O — объем 100 частиц уменьшается, а прибавляемые (SO^3) больше замещаемых (H^2O).

уд. весов, явно дает возможность узнавать определенные химические соединения. Это самое важное следствие, извлеченное из знакомства с изучаемым предметом, должно быть положено в основу теоретического рассмотрения растворов. Его мы разовьем в следующих параграфах. Поэтому нельзя ждать для нижней



По абсциссам отложены процентные количества частиц (rH^2SO^4 или r_1SO^3) в 100 частицах раствора, образованного водою и SO^3, или H^2O и H^2SO^4, или (верхняя кривая) SO^3 и H^2SO^4. Ординаты суть объемы 100 частиц.

кривой, идущей от H^2O к SO^3, возможности ее выражения простым законом. Закон этой кривой, несомненно, должен так или иначе (например, при помощи мнимых величин или мнимых частей кривых) выразить образование определенного соединения H^2SO^4, и время наше, по моему мнению, не соответствует попыткам ныне решить подобную задачу, которая когда-либо, без сомнения, будет решена приемами, подобными тем, какие применяются к кинематике.

На первый раз кажется, что средняя кривая, идущая от H^2O к H^2SO^4, отличается простотою, допускающею и ныне попытку выразить всю зависимость v от r простым образом, потому что стройность кривой весьма паразительна, в ней не видно никакого следа перелома. Даже на первый взгляд и при первом приступе к предмету кажется, что эта кривая близка к цепной линии, уравнение которой есть

$$v = A + \frac{p}{2}\left(e^{\frac{r-B}{p}} + e^{\frac{B-r}{p}}\right),$$

но ближайший разбор данных с обсуждением их степени точности показывает, что даже такая трансцендентная функция далеко не отвечает действительности, особенно в той нижней части кривой, которая близка к воде и где много хороших данных. Многочисленные же попытки, сделанные мною, для выражения всей этой зависимости параболическими, гиперболическими, показательными и тригонометрическими функциями простого вида, с немногими постоянными, также остались совершенно безуспешными, и я в одном из следующих параграфов (§ 66) стараюсь объяснить причину такой безуспешности. Теперь же замечу только, что от H^2O до H^2SO^4 есть свое несомненное определенное соединение $H^2SO^4H^2O$ (если не допускать даже других, например, тригидрата, как не уединенного), отвечающее $r = 50$. Оно не выражено здесь переломом; все, что по отношению к нему можно заметить, состоит лишь в том, что около него (но я не утверждаю, что именно при нем) лежит наибольшее уклонение кривой от прямой, соединяющей точки $r = 0$ и $r = 100$, потому что, идя от воды, $\frac{dv}{dr}$ сперва много меньше, чем 34.9, но, постепенно увеличиваясь, перейдя за $r = 50$, становится бо́льшим, чем 34.9, число же это есть разность объемов частиц серной кислоты и воды. Словом, даже в упрощенном виде, кривая сжатий или изменений объемов не представляет в своей целости алгебраической простоты, а потому, по моему мнению, воспользоваться ею нельзя не только для нахождения закона зависимости уд. веса от состава, но даже и для простого интерполирования. Но в конечных своих

частях кривая сжатия представляет чрезвычайную простоту и потому удобна для интерполирования. Этому предмету посвящается следующий параграф.

§ 56. Для самых крепких растворов H^2SO^4, для которых r изменяется от 66 до 100% (p — от 91 до 100%), кривая объемов настолько близка к прямой, что в пределе точности существующих наблюдений (§ 48) можно с полным правом принять ее за кривую второго порядка. Взяв v за одну, а r за другую переменную и исходя из данного для $r = 100$, как наиболее достоверного в этой области, получаем для $p = 91.59$, или $r = 66.667$, величину переменной $\frac{5289.3 - v}{100 - r} = 42.591$, для $r = 77.727$ то же частное $= 43.173$, а для $r = 90$ оно $= 43.990$, а потому его можно принять $= 44.550 - 0.0600(100 - r)$. Отсюда следует, подставив вместо v его значение, что

$$v = 5289.3 - 44.55(100 - r) + 0.06(100 - r)^2 = \frac{80r + 1800}{S}.$$

А отсюда, взяв $\frac{ds}{dr}$, получаем, что наибольший уд. вес свойствен раствору, для которого $r = 88.0$ или $p = 97.6\%$, что и близко отвечает действительности. Это значит, что появление в среде растворов серной кислоты такого, который имеет наибольшую плотность, составляет естественное следствие того закона, по которому совершаются изменения объемов при образовании этих растворов. Если бы не было известно, что наибольшая плотность принадлежит не H^2SO^4, а раствору, содержащему около 2% воды, то можно было бы вывести это следствие из знакомства с формою кривой, нами рассматриваемой, т. е. из знания того, что кривая $v = f(r)$ вогнутостию обращена к оси r и даже близ $r = 100$ еще не становится прямою, хотя от нее уже мало отличается.

Что касается до другого конца кривой, выражающей объемы v по r, то в нем кривизна (т. е. значение $\frac{dv}{dr}$) столь быстро изменяется ($\frac{dv}{dr}$ быстро растет), что эмпирические выражения простого вида оказываются недостаточными для выражения этой части

кривой, а потому для шести слабейших растворов (§ 51) мы возвратимся к тому выражению $\frac{n}{C}$, которое, по-видимому (§ 53), представляет около воды прямолинейную зависимость от n:

$p=1.34$	2.65*	5.16	9.82*	17.88	30.34*
$n=0.25$	0.5	1	2	4	8
$\frac{n}{C}=0.656$	0.726	0.789	0.859	0.989	1.286
0.717	0.736	0.699	0.846	0.994	1.289

Последняя строка дает значения $\frac{n}{C}$, найденные по формуле $\frac{n}{C}=0.699+0.0737n$, а эта формула получена по способу наименьших квадратов из трех наиболее достоверных данных для $n=0.5$, 2 и 8. Высшая разность расчета от наблюдения отвечает $n=1$. По формуле получается уд. вес 1.0387, а Мариньяк дает 1.0372, Оствальд 1.0374, Кремерс 1.0371; поэтому нельзя думать, чтобы действительный уд. вес был столь высок, как выходит по вероятной формуле простого вида. Следовательно, и здесь, как в предшествующих случаях, даже малая ветвь или часть объемной кривой не выражается с достаточною удовлетворительностию простой формулою. А объемная кривая на вид (§ 53), по крайней мере, проще других кривых, изображающих изменение плотности с составом растворов серной кислоты.

§ **57.** Теперь мы обратимся к рассмотрению зависимости $\frac{n}{S-S_0}$ от n, именно потому, что Гросганс и другие считают чрезвычайно просто выражающеюся прямою линиею, что и отвечает (§ 28) гиперболической зависимости S от n. Разбор этого дела именно в отношении к растворам серной кислоты тем необходимее, что для поваренной соли гиперболическая зависимость оказалась достаточно точною в пределе погрешностей наблюдения, потому что растворимость сравнительно мала и n от 0 доходит лишь до 11, здесь же она идет до бесконечности, и во всей шкале растворимости имеются достоверные данные с погрешностию $\Delta(S)$, в среднем, конечно, не превышающею ± 0.0005. Выше (§ 28) мы видели,

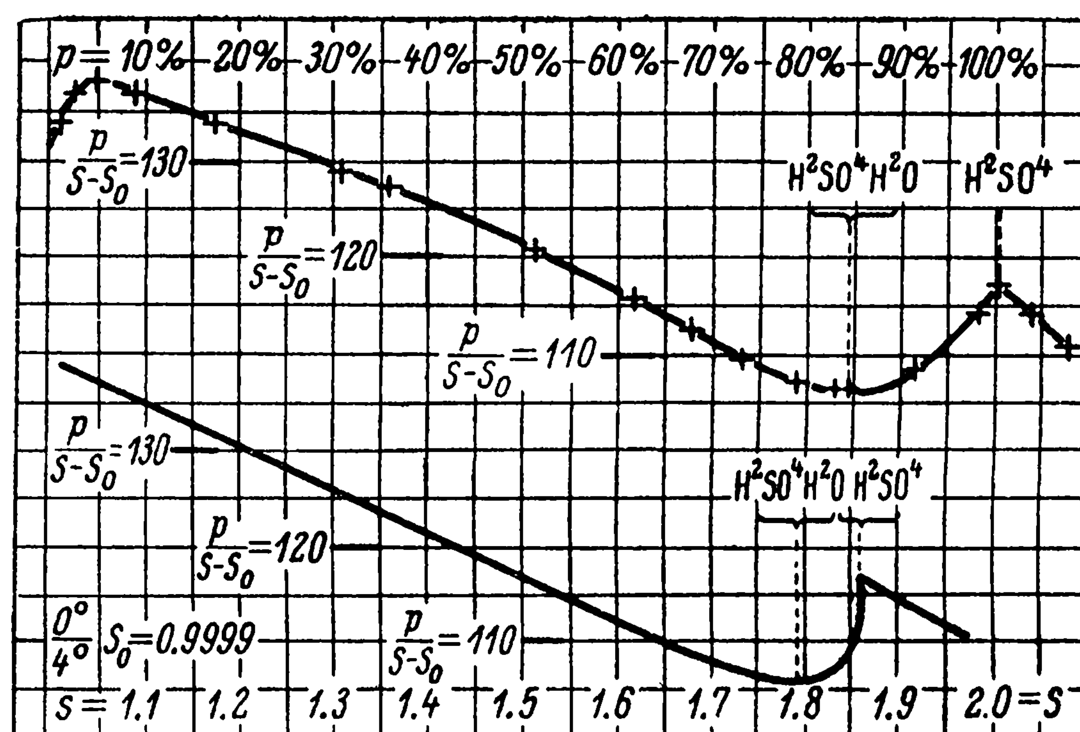
что гиперболическое выражение, будучи приложимо к зависимости уд. веса от n, приложимо также к зависимости уд. веса от p и от m. Если, например, для растворов серной кислоты $\frac{p}{S-S_0}=A_1+B_1p$, то $\frac{n}{S-S_0}=A+Bn$, где постоянные A и B находятся в простой зависимости от прежних постоянных A_1 и B_1. Тогда будут справедливы также равенства $\frac{1}{S-S_0}=A_2+B_2m$ и $\frac{S-S_0}{p}=A_3+B_3(S-S_0)$, где постоянные A_i и B_i находятся все в определенной друг от друга зависимости. Сверх того, заметим здесь, что если гиперболическое выражение $\frac{n}{S-S_0}=A+Bn$ справедливо для данных растворов $100H^2O+nM$, то величина $\frac{n(S_1-S)}{S-S_0}$, где S_1 есть уд. вес вещества M, S_0 — воды, а S — их раствора, равна постоянной $\frac{A}{B}$.[1] Это дает легкую возможность видеть степень применимости гиперболического выражения к растворам серной кислоты, потому что $S_1=1.8528$, следовательно, для ее растворов при 0° $\frac{A}{B}=\frac{n(1.8528-S)}{S-0.99987}$. Для демонстрации беру лишь пять достовернейших наблюдений (§ 51):

$n=$	0.5	2	8	50	100
$S=$	1.0192	1.0716	1.2345	1.6655	1.7943
$\frac{A}{B}=$	21.09	21.78	21.08	14.07	7.31

Очевидно, что при слабых растворах еще можно думать о применимости гиперболической зависимости, но из крепких растворов ясно видно, что она даже приближенно не удовлетворяет действительности. Если мы примем $\frac{A}{B}=21.08$, то для $n=100$ получаем

[1] Потому что при $n=\infty$, когда получается растворяемое вещество, уд. вес которого $=S_1$, получаем $\frac{1}{S_1-S_0}=B$; поэтому $\frac{A}{B}=\frac{n(S_1-S_0)}{(S-S_0)}-n=\frac{n(S_1-S)}{S-S_0}$.

$S = 1.7373$ вместо 1.7943; неверность очевидна. Даже для $n = 2$ нельзя, в пределе погрешностей наблюдения, принять $\frac{A}{B}$ равным 21.08, хотя для $n = 0.5$ и для $n = 8$ число это и оказывается постоянным. Допуская, что для $n = 2$ величина $\frac{A}{B} = 21.08$, получим $S = 1.0737$, а по Кремерсу 1.0716, по Мариньяку 1.0716,



Изменение дроби $\frac{p}{S - S_0}$, отложенной по ординатам, с переменою процентного содержания (p — верхняя кривая) и уд. веса (S — нижняя кривая) серной кислоты.

и по Оствальду 1.0717, и погрешности $= -0.0020$ в их определениях допустить невозможно.

Отсюда ясно, что гиперболическое выражение, так же как и все выше рассмотренные, не может выразить зависимость уд. веса от состава для растворов серной кислоты не только во всей их совокупности, но даже в отдельных областях растворимости. Это же демонстрируется диаграммами, здесь приложенными. Верхняя кривая дает изменение $\frac{p}{S - S_0}$, отложенных как ординаты, по процентам, отложенным по абсциссам, а нижняя при тех же ординатах изображена по абсциссам, равным S. Если бы гиперболическая зависимость была точна, то значения $\frac{p}{S - S_0}$

расположились бы на прямой $A+Bp$, а получается очень сложная кривая. В ней обращают на себя внимание три *особые точки*: 1) при $p=100$, т. е. при H^2SO^4 перелом кривой; 2) около $p=85$, или при $H^2SO^4H^2O$ наименьшее значение (при 83.05 ординаты $=$ $=106.43$, при $84.48=106.35$, а при $91.59=108.57$) и 3) около $p=4^0/_0$, или $H^2SO^4120H^2O$ относительный максимум, потому что при $p=1.34^0/_0$ ордината $=134.3$, при $2.65=137.3$ при $5.16^0/_0=$ $=138.4$, а при 9 $82^0/_0$ величина $\frac{p}{S-S_0}$ равна 136.8 и отсюда вплоть до $84^0/_0$ идет уменьшение. Две первые *особые точки* соответствуют таким составам, которые, во-первых, существуют (кристаллизуются) в отдельности, во-вторых, в других свойствах сернокислых растворов (§ 37) выражаются подобным же образом, а, в-третьих, они соответствуют простейшим определенным гидратам: H^2SO^4 и $H^2SO^4H^2O$, но состав, отвечающий наибольшему значению $\frac{p}{S-S_0}$, в первый раз здесь выступает и находится близ такого гидрата $H^2SO^4100H^2O$, который пока еще никаким другим способом не выяснен в своем существовании, но мы его далее встретим еще раз, а потому теперь перейдем к другим сторонам предмета.

С первого взгляда может показаться, что неудовлетворительность гиперболической формулы в отношении к растворам, даже слабым, серной кислоты может зависеть от того, что она, прежде чем растворяться в избытке воды, дает с H^2O или с $2H^2O$ гидраты, а потому следует раствор выражать, например, чрез $H^6SO^6+mH^2O$. Но мы уже видели в § 28, что, если гиперболическое равенство справедливо для безводного вещества, оно будет справедливо и для любого водного, взятого за исход, следовательно, и обратно, если несправедлива гиперболическая зависимость для некоторого вещества, например H^2SO^4, она не будет приложима ни к одному его гидрату или ангидриду. Но так как область применения гиперболической формулы чрез исход от какого-либо водного соединения (вместо безводного) суживается, то она может оказаться применимою в пределе существующих погрешностей

наблюдения, а потому мы испробуем слабые растворы серной кислоты, исходя из гидрата H^6SO^6, представляющего наибольшее сжатие, считая его $S = 1.6655$. Если же состав растворов выразить $H^6SO^6 + m_1H^2O$, то гиперболическая зависимость примет вид $\frac{1}{S-S_0} = A_1 + B_1m_1$: при $m_1 = 0$ получится H^6SO^6 и $\frac{1}{1.6655-0.9999} = A_1 = 1.5024$. Следовательно, $B_1 = \frac{\frac{1}{S-0.9999} - 1.5024}{m_1}$.

$m_1 = 398$	198	98	48	23
$B_1 = 0.248$	0.254	0.258	0.259	0.260
$m_1 = 10.5$	8	3	1.33	0.5
$B_1 = 0.263$	0.265	0.272	0.270	0.272

Очевидно, что B_1 не остается постоянным, как следует по гиперболе $\frac{1}{S-S_0} = A_1 + B_1m_1$, а последовательно возрастает от 0.25 до 0.27 и если при $m_1 = 4$ есть одно изъятие, то оно относится к данному ($p = 52.13\%$), наиболее из всех сомнительному. Следовательно, столь же не согласно с природою растворов считать гиперболу за выражение зависимости S от m как тогда, когда за исход взята H^2SO^4, так и тогда, когда исходом служит H^6SO^6.

Если, наконец, еще более сузить предел применимости гиперболической формулы, то, конечно, можно в пределе возможных погрешностей опыта считать ее удовлетворительною. Но в узком пределе и логарифмическую или просто объемную, или какую другую функцию можно счесть достаточно точно выраженною кривою второго порядка, а еще при более узких пределах — даже прямою, а потому гиперболическую зависимость S от m или n нельзя считать удовлетворяющею сущности дела, а потому мы и оставляем дальнейшее ее рассмотрение, переходя к попытке Томсена обобщить сведения об изменении уд. весов растворов серной кислоты.

§ 58. Знаменитый датский термохимик Томсен в «Анналах Поггендорфа» (*90*, 274, 1853), устанавливая основы термохимии при помощи исследования теплоты, отделяющейся при растворении

серной кислоты, обратился не только к теории этого предмета, но и к теории изменения плотности этих растворов. Он исходит из гипотезы, имеющей много привлекательных сторон, а именно предполагает, что при растворении угловые скорости колебания частиц жидкостей приравниваются, но они сохраняют свои радиусы колебания. В потере живой силы, при этом происходящей, Томсен видит причину отделения теплоты и этим объясняет наблюдения над теплотою растворения H^2SO^4 в воде. Затем (стр. 281), допустив, что при растворении частицы принимают тот же объем и равную угловую скорость, Томсен заключает, что изменение объемов совершается без потери живой силы, так как она выражается в тепле. Руководясь этими соображениями, Томсен приходит к формуле, выражающей уд. вес как функцию от переменной m, т. е. от числа частиц воды на одну частицу H^2SO^4. Воспроизвожу эту функцию в том виде, в каком сам Томсен дает ее, почти тридцать лет спустя, во 2-м томе своей „Термохимии“ (1882, стр. 436):

$$v = 18(m+1)\left(\frac{m+A}{m+B}\right)^{\frac{3}{2}},$$

если состав раствора есть $H^2SO^4 + mH^2O$. Величины A и B суть две постоянные, притом непременно положительные, потому что, будь одна из них отрицательна, — дробь, их заключающая, при некотором конечном m была бы или равна нулю, или равна бесконечности, а этого быть не может, потому что тогда бы и объем v стал бы $=0$ или ∞, а он при всяком конечном значении m есть величина совершенно определенная, равная удельному объему раствора, а для растворов серной кислоты $v = \frac{98 + m18}{S}$.[1] На основании указанного свойства постоянных A и B Томсен доказывает сперва, что растворы серной кислоты нельзя

[1] $\frac{v}{m+1}$ есть средний объем частиц раствора и равен $\frac{1}{100}$ того v, о котором говорится в § 55, а объем в степени $\frac{2}{3}$ есть квадрат расстояния частиц.

считать за растворы SO^3 в H^2O, потому что тогда обе постоянные получаются отрицательные. Затем для $\frac{15^\circ}{15^\circ}$, по данным Бино, Томсен определяет величины A и B, считая растворы серной кислоты заключающими частицы именно H^2SO^4 и H^2O, и находит $A=1.602$ и $B=0.820$[1] и, наконец, утверждает следующим сопоставлением, что его формула согласна с данными Бино:

	$m=$	0	1	2	3	4	5
Уд. вес	формула	1.837	1.791	1.656	1.551	1.472	1.412
	Бино	1.837	1.782	1.653	1.551	1.476	1.419

Число 1.837 взято для H^2SO^4 от Мариньяка.

Оставляя в стороне все первые рассуждения Томсена, мы рассмотрим только его вывод, потому что им он доказывает не только справедливость своих соображений, но и то, что в растворах серной кислоты должно принять существование частиц H^2SO^4 и H^2O, а оба эти вывода, будь они верны, можно было бы считать решением всего вопроса о зависимости уд. веса от состава.

В указанном сопоставлении: 1) взяты только очень крепкие растворы серной кислоты (от 100 до 52%), к слабейшим же растворам, как увидим далее, формула мало подходит; 2) своих собственных наблюдений, касающихся растворов серной кислоты (§ 49), Томсен не испытывал; 3) данное для H^2SO^4 Томсен взял у Мариньяка, но не исправил в отношении к воде в 15°, тогда как считает ее плотность при $15^\circ=1$ (по Мариньяку, при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ уд. вес $H^2SO^4=1.8372$, следовательно при $\frac{15^\circ}{15^\circ}=1.8387$) и 4) разность расчета от опытов Бино достигает при $m=1$ (за исход взяты были в расчет данные для $m=0$ и $m=3$) до 0.009,

[1] Таким образом, для растворов серной кислоты, по Томсену, должно считать $\frac{98+m\cdot 18}{S}=18(m+1)\left(\frac{m+1.602}{m+0.820}\right)\frac{3}{2}$, т. е. величина уд. веса $S=$ *одной общей* определенной функции от m.

при $m=5$ до 0.007, а таких погрешностей нельзя подозревать в определениях Бино, и если их допустить, то в указанном пределе можно удовлетворительно выразить различными способами зависимость S от m. По указанным причинам должно сделать новую проверку формулы Томсена, на основании достовернейших данных (§ 51) при $\frac{0^\circ}{0^\circ}$. За исход мы возьмем, как Томсен, уд. вес H^2SO^4 по Мариньяку, а именно: $S\frac{0^\circ}{0^\circ}=1.8530$. Но вместо того, чтобы взять для нахождения A и B, как делает Томсен, другое данное, мы сводим дело на определение постоянной B из каждого отдельного раствора. Это возможно, потому что при $m=0$ величина $v=\frac{98}{1.8530}=18\cdot\left(\frac{A}{B}\right)^{\frac{3}{2}}$, откуда $A=B\cdot 2.0514$. Подставляя это значение A в формулу Томсена, определяем $B=\frac{m_i(C_i-1)}{2.0514-C_i}$, если чрез C_i означим $\frac{(98+m_i\cdot 18)^{\frac{2}{3}}}{[S_i 18(m_i+1)]^{\frac{2}{3}}}$.

$m_i=$	200	50	12.5	2	1
$S_i\frac{0^\circ}{0^\circ}=$	1.0193	1.0717	1.2346	1.6656	1.7944
$B=$	0.34	0.46	0.63	0.81	0.83

Величина B, в формуле Томсена долженствующая быть постоянною, оказывается таким образом несомненно изменчивою притом не вследствие недостаточной точности наблюдений, а по существу дела, потому что совершенно правильно возрастает. Следовательно, формула Томсена так же мало приложима к растворам серной кислоты, как и гиперболическая или логарифмическая функция. Поэтому очевидно, что в гипотезах Томсена или в выводе из них зависимости S от m где-либо есть неправильность.

Рассмотрев вывод Томсена, я не считаю надобным останавливаться над его предшественником Лангбергом, который первый, сколько я знаю, стал применять к рассмотрению растворов

серной кислоты гиперболические выражения. Его труды цитированы в § 53. Замечу только, что Лангберг первый видел ясно, что существует тесная связь между изменениями объемов и количеством тепла, при растворении серной кислоты выделяющегося. То и другое явление он старается выразить общею формулою с двумя постоянными $= \frac{A}{B+m}$. А так как по этой основной мысли, принятой затем Томсеном, равно как и многими другими исследователями, должно ждать связи явлений изменения объемов с коренными химическими отношениями, выражающимися в отделении тепла, и так как по сих пор, сколько мне известно, предмет этот нигде ясно не демонстрирован и даже не разрабатывался, в виде подробного и ближайшего сравнения, то я считаю необходимым к нему обратиться. Это тем полезнее, что ныне никакому сомнению не подлежит, что выделение тепла зависит вполне от химизма, и, доказывая связь объемных отношений с тепловым эффектом растворения, мы вновь подтверждаем косвенно химизм растворов.[1]

§ 59. Термохимические данные Томсена, относящиеся к образованию растворов серной кислоты, по справедливости, должно предпочесть всяким другим определениям этого рода, особенно потому, что они весьма разнообразны, наблюдались при сравнительно больших массах вещества и заключают элементы взаимной поверки, указывающей, что все условия были приняты, чтобы из них можно было извлечь выводы со всею, ныне достижимою, точностию. Данные эти (Thermochemische Untersuchungen, Bd. III, стр. 44) состоят из трех серий повторенных наблюдений, средний результат которых мы приводим, потому что затем

[1] Не излишним считаю напомнить, что и теплоту, выделяющуюся при образовании химических соединений, рассматривали первоначально (Лавуазье и Лаплас) как результат одних физических изменений, происходящих при акте соединения. Столь часто еще ныне встречающиеся воззрения на растворы, как на результаты одних физико-механических отношений, по моему мнению, составляют подобное же начальное, вполне естественное, хотя и неполное, даже узкое суждение, если не расширять такое же представление на все и всякие химические соединения и отношения.

воспользуемся этими числами опытов Томсена для дальнейших заключений — помимо тех, которые извлек сам автор.

В I ряде наблюдений Томсен определял количество калорий, отвечающее образованию раствора, имеющего состав $SO^3 100H^2O$, когда смешивалось $SO^3 m_1 H^2O$ с $(100 - m_1)H^2O$:

$m_1 =$	1	2	3	4	6	10	20	50
	16858	10479	7440	5721	3750	1906	602	174^c [18]

Погрешность не более $\frac{1}{400}$ всего числа калорий.

Во II-м ряде определений смешивались $SO^3 \beta H^2O$ с βH^2O, так что происходил раствор $SO^3 2\beta H^2O$:

$\beta =$ 20	30	40	60	100	200	400	800
$r =$ 389	236	193	202	207	248	328	216^c

Средняя погрешность этих данных около $\frac{1}{15}$ их величины. К этому же ряду можно причислить последнее данное I ряда, потому что тогда $\beta = 50$, а сверх того из I ряда можно извлечь ряд чисел, входящих во II ряд. Так, например, $SO^3 10H^2O$ выделяет 1906^c, а $SO^3 20H^2O$ выделяет 602^c, образуя $SO^3 100H^2O$, а потому несомненно, что взяв $SO^3 10H^2O$ и прибавляя к ней $10H^2O$, получили бы $1906 - 602$, или 1304^c. Таким или подобным образом можно из I ряда дополнить II следующими числами:

$\beta =$ 1	2	3	4	5	10	50
$r =$ 6379	4758	3690	3120	2690	1304	174^c

Сопоставление данных показывает, что при возрастании β число единиц тепла сперва быстро уменьшается, при $\beta = 50$ доходит до наименьшего, потом опять растет, доходит до максимума около $\beta = 400$, а затем, опять падает.[1]

В III ряде определений Томсен брал ангидрид SO^3, пиросерную кислоту $H^2S^2O^7$ и нормальную кислоту H^2SO^4 и смешивал их

---

[1] Томсен этот вывод видел (стр. 49). На стр. 48 и 49 у него опечатка: для $\beta = 10$ он дает 704, а следует 1304.

с большим числом частиц воды, чтобы иметь сумму выделяющегося тепла, тогда как в предшествующих рядах определялась только разность или часть выделяющегося тепла:

SO^3	с	$1600H^2O$	выделяет	39165	калорий
$SO^3\frac{1}{2}H^2O$	»	$1600H^2O$	»	27160	»
SO^3H^2O	»	$1050H^2O$	»	17847	»

Погрешность $\pm\frac{1}{400}$ всего числа калорий.[1]

Из своих прекраснейших определений Томсен извлек ряд выводов, которые мы перечислим вместе с нашими замечаниями на них:

1. Всю совокупность своих определений Томсен выразил в гиперболической зависимости количества тепла R от числа частиц m, присоединяющихся к H^2SO^4, а именно:

$$R=\frac{m\cdot 17.860}{m+1.7983}. \qquad (A)$$

Томсен замечает, что уклонения действительности от этой гиперболической формулы не превосходят $4^0/_0$, но это справедливо лишь в той интегральной, если можно так выразиться, форме, которую автор придал своей формуле, а в той дифференциальной форме, какую имеют определения I и II серии, уклонения действительности от формулы столь значительны, что ее нельзя считать за выражение результата определений Томсена. Сделаем для доказательства проверку в отношении к данным II ряда. Очевидно, что следует принять $\beta=m_1+1$, или взятый раствор содержит $m_1=\beta-1$, а происходящий раствор содержит $m_2=2\beta-1$.

Если через R_1 означим по (A) количество тепла, выделяющегося при образовании гидрата с $\beta-1$ воды, а чрез R_2 — гидрата с $2\beta-1$ воды, то разность даст вычисляемое по (A)

[1] Числа III ряда проверяются суммированием чисел, извлеченных из I и II рядов, как станет очевидно из дальнейшего нашего изложения. Эта проверка укрепляет уверенность в тщательности наблюдений Томсена, тем более, что он сам такой проверки не делал.

количество тепла, соответствующее наблюдаемому во II ряде. Мы делаем сопоставление, начиная с $\beta=10$ до $\beta=800$,

			По формуле (А)	По опыту	Разность
$\beta=10$	$m_1=9$	$m_2=19$	$R_2-R_1=1430^c$	$r=1304^c$	+126
20	19	39	757	389	+368
30	29	59	515	236	+279
40	39	79	390	193	+197
50	49	99	314	174	+140
60	59	119	262	202	+ 60
100	99	199	158	207	— 49
200	199	399	80	248	—168
400	399	799	40	328	—288
800	799	1599	20	216	—196

Для $\beta=30$ формула дает вдвое более, а для $\beta=200$ вдвое менее тепла, чем опыт, но при β малых, от 1 до 4, между формулою и наблюдением различие не превосходит $3^0/_0$. Очевидно из правильности в ходе разностей опыта от формулы, что здесь дело не в каких-либо неточностях определений, а в том, что формула (А) не выражает действительности.

2. Некоторое (до $4^0/_0$) различие между действительностию и формулою (А) Томсен объясняет следующим способом, который повторяется в ином виде во множестве исследований, особенно тогда, когда предвзятая заранее мысль клонит исследователя в известную сторону в его заключениях при сопоставлении расчета с наблюдениями.[1] Томсен именно полагает, что теплота, освобождающаяся при образовании растворов серной кислоты, имеет двоякий источник: от действия воды на кислоту — эта

[1] И я не уклонюсь от указания того, что эмпирика или богатство собранного фактического материала чаще всего ведет к тому, что над их взвешиванием и оценкою задумываются меньше, чем над постановкою опытов. Только в равновесии сил, в строгом критическом отношении — как к приемам опыта, так и к способам их рассмотрения должно видеть исход из лабиринта сплетающихся фактов и их объяснений.

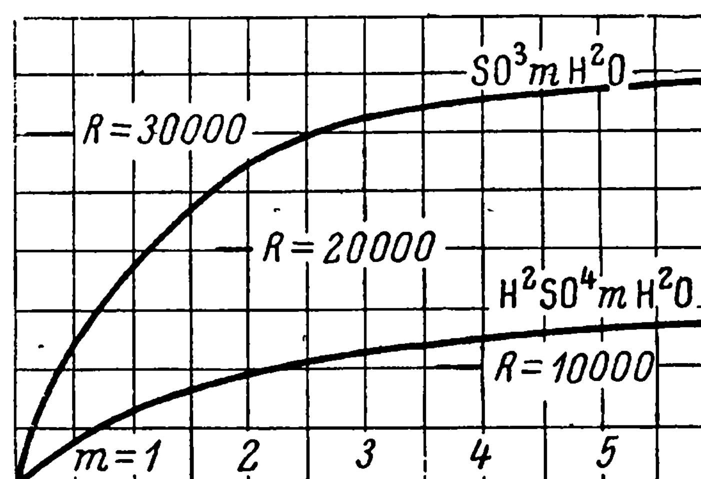
часть выражается гиперболой, и от сокращения объема, следующего иному закону («deren Wärmeentwickelung einem abweichenden Gesetze folgt», стр. 56). В отношении к этой гипотезе прежде всего бросается в глаза та предвзятая мысль, что оба явления — теплота растворения и сжатия — разделяются, и, следовательно, устраняется в корне их согласование. Затем невольно задается вопрос: да разве сжатие не зависит от того же самого, что Томсен считает выражающимся гиперболически, т. е. от взаимодействия воды на кислоту? Всякий должен ответить в том смысле, что пока природа явлений тепла и сжатия ближе не будет известна, то и другое одинаково должно приписать воздействию воды на кислоту. Главное же, что показывает неверность гипотезы Томсена, состоит в том, что она заставляет ждать различия гиперболической формулы от действительности в той области в которой сжатие наиболее велико, а здесь согласие, напротив того, велико и выступает при слабых растворах, где сжатие по своей мере не велико.

3. Томсен особенно поучительным (напечатал крупно на стр. 9 т. III «Thermochemische Untersuchungen») выводом считает то обстоятельство, что при разбавлении H^2SO^4 водою количество выделяющегося тепла составляет непрерывную (continuirliche) функцию от количества взятой воды, а потому «теплота растворения исключает всякую возможность принятия какого-либо определенного гидрата, содержащего H^2SO^4 и H^2O («die Annahme bestimmter Hydrat in der Lösung durchaus ausschliesst»).

Прежде чем по фактам самого Томсена судить о том, насколько справедлив этот его вывод, мы рассмотрим на основании наблюдений самого Томсена, как выражается теплотою образования гидрат, им признаваемый, т. е. H^2SO^4, если его образование из SO^3 выразить тем способом, каким выражены у Томсена количества тепла, отделяющегося при смешении H^2SO^4 с H^2O. Мы сопоставляем здесь количества тепла R_1 и R, развивающегося при растворении SO^3 и H^2SO^4 в указанных количествах частиц воды, и прилагаем диаграмму, изображающую оба ряда чисел:

$SO^3 + 0.5H^2O$	$R_1 = 12005^c$ [1]	$H^2SO^4 + 1H^2O$	$R = 6379^c$
$SO^3 + 1H^2O$	21308 [2]	$H^2SO^4 + 2H^2O$	9418
$SO^3 + 2H^2O$	27687	$H^2SO^4 + 3H^2O$	11137
$SO^3 + 3H^2O$	30726	$H^2SO^4 + 5H^2O$	13108
$SO^3 + 4H^2O$	32445	$H^2SO^4 + 9H^2O$	14952
$SO^3 + 6H^2O$	34416	$H^2SO^4 + 19H^2O$	16256
$SO^3 + \infty H^2O$	39168	$H^2SO^4 + \infty H^2O$	17860

Если отрывочные числа, относящиеся к H^2SO^4, Томсен соединяет сплошною линиею, то совершенно такою же сплошною линиею гиперболической формы соединяются и отрывочные наблюдения, касающиеся до соединений SO^3 с водою. Побег обеих кривых тот же, особенно если выкинуть данное для $SO^3 + 0.5H^2O$, что будет справедливо, потому что для H^2SO^4 нет соответственного наблюдения ($+0.5H^2O$, а в нем, вероятно, было бы уклонение от гиперболы Томсена). Но дело не в пиросерной кислоте, а в нормальной серной: при происхождении растворов SO^3 в воде получается «сплошная» кривая, и если бы способ заключения Томсена был верен, то он бы должен был сказать, что между SO^3 и H^2O «отнюдь» (durchaus) не происходит никакого гидрата. А так как это неверно, то ясно, что Томсен из сплошности своей кривой не имел права заключать, что между H^2SO^4 и H^2O никакого гидрата не происходит. Из термических данных Томсена должно извлечь именно иной и противоположный вывод. В самом деле, чем же иначе, как не образованием некоторых



Количества тепла (ординаты R, в калориях), выделяющегося при соединении различного числа частиц ($=m$, отложены на абсциссах) воды с одною частицею ангидрида SO^3 или нормальной кислоты H^2SO^4, по данным Томсена.

[1] Из III ряда.

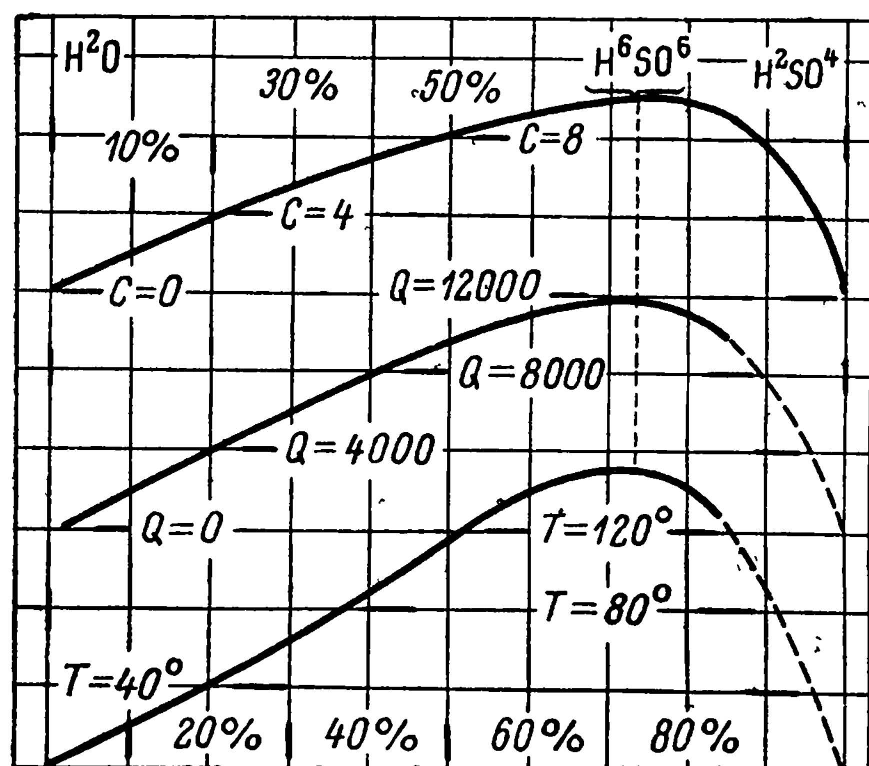
[2] По III SO^3 с $1600H^2O = 39165$, а из опытов I и II следует, что H^2SO^4 с $1600H^2O$ выделяет 17857, откуда следует, что SO^3 с H^2O дает 21 308 калорий.

особых гидратов, объяснить II ряд данных Томсена? В нем очевиден, например, minimum, примерно отвечающий происхождению $H^2SO^4 100H^2O$, а на существование «особой точки» около этого гидрата мы видели уже указание при рассмотрении величин $\frac{p}{S-S_0}$, и то же указание повторится, когда мы перейдем к рассмотрению $\frac{ds}{dp}$. Но главное возражение, которое следует выставить на вид противу основного вывода Томсена, состоит в том, что сама природа явлений, совершающихся при смешении H^2SO^4 с водою, указывает на то, что в теплоте образования растворов есть свой определенный и ясный maximum, который имеет соотношение с наибольшим нагреванием, замечаемым при смешении H^2SO^4 с водою. При том способе исследования и разбора данных, какого держится Томсен, это естественное следствие совершенно исчезает из виду. В сущности же дела повышение температуры, происходящее при смешении H^2SO^4 с водою, составляет именно путь для суждения о количестве тепла, и следует не упускать из виду, что при смешении H^2SO^4 с некоторым количеством воды температура сперва растет по мере повышения количества воды, а потом падает, доходя до неизмеримо малой величины при бесконечной массе воды. Мы и направим изучение термохимических отношений воды к серной кислоте в такую сторону, которая находится в прямом отношений к вышеуказанному естественному течению явления. Для этого должно все явление выразить в конечном виде, а взяв m за переменную, мы получаем для воды бесконечность, а потому реальные числа, при ней и около нее получаемые, исчезают из обзора.

§ 60. Проще всего взять прямо весовые проценты за переменную и найти количество тепла q, отвечающее образованию *ста весовых частей* раствора. Тогда для воды и серной кислоты $q=0$, следовательно, наибольшее количество тепла должно отвечать некоторому промежуточному составу. Следует сличить изменение q с изменением сжатия, которое также для H^2O и $H^2SO^4=0$, но, чтобы сличение было правильно, сжатие должно быть определено также на сто весовых частей раствора, как и теплота образова-

ния, или же количество тепла отнесено к *ста объемам* происходящего раствора, как относят обыкновенно и сжатие (C в §§ 53 и 54). Но если дано q, или количество тепла на 100 частей раствора по весу, то легко найти количество тепла Q на 100 объемов раствора, умножив q на уд. вес раствора: $Q = qS$. Эту величину Q следует сопоставить с величиною сжатия C, так как обе они относятся к 100 объемам происходящего раствора. Величины сжатия C, данные в § 51, относятся к 0°. Количество же тепла R у Томсена относится к 18°, а потому в таблице даны уд. веса и рассчитанные по ним сжатия для 18°, а количества тепла R, прямо взятые у Томсена, относятся именно к 18°. Если же дано R, отвечающее m, то легко найти q, потому что при составе раствора $H^2SO^4 + mH^2O$ вес происходящего раствора $= 98 + m18$, следовательно, $R : q = (98 + m18) : 100$. Зная же количество тепла q, отвечающее ста весовым частям раствора, легко найти повышение температуры T, соответствующее образованию раствора при смешении H^2SO^4 с H^2O. Для этого следует знать среднюю теплоемкость раствора от начальной температуры до происходящей. Так как теплоемкость относится к одной весовой части вещества, а q — к 100 весовым частям, то T равно количеству тепла $\frac{q}{100}$, деленному на эту среднюю теплоемкость. Известно по прямому опыту, что теплоемкость как воды, так и растворов серной кислоты с температурою возрастает, но мера этого возрастания недостаточно хорошо известна, чтобы можно было принять ее в расчет, а потому мы ограничимся для нашего расчета лишь тою постоянною теплоемкостию, которую дают исследования Мариньяка (Arch. Sci. Genève, Dec., 1870), отнесенные к средней температуре 16—20°. Однако теплоемкость воды, принятая у Мариньяка $= 1$, в действительности выше, а именно близка к 1.0146, как должно признавать по исследованию Генрихсена, согласно расчету Еттингена (Mèm. Acad. St.-Pètersb., *32*, № 17, 41, 1885). Теплоемкость мы обозначаем чрез c. Рассчитывая T по равенству $T = \frac{q}{100c}$, мы получаем, судя по вышесказанному, не вполне точное повышение темпера-

туры, потому что берем c менее истинной средней теплоемкости,[1] но в соотношении температуры T с теплотою образования и сжатием от такой неправильности не произойдет существенной погрешности, так как главный наш интерес составляет не абсолютная величина T, а относительное ее изменение с переменою состава раствора. Так как для H^2SO^4 и H^2O, очевидно, повышение температуры $T=0$, то для этой величины, как для сжатия C и для тепла Q, будет при некотором проценте maximum, составляющий главный интерес нашего сопоставления. Оно сделано в прилагаемой таблице, и числа его нанесены на три, друг над другом поставленные диаграммы. Во всех них абсциссами служат весовые проценты pH^2SO^4, содержащейся в происходящем растворе. Верхняя кривая сжатий C дана полная от 0 до 100%, потому что во всех частях, при всяких процентах, известны сжатия. Кривые же теплот образования Q и температур T не известны в своей части, идущей от $m=1$ ($p=84.48$) до $m=0$ ($p=100$), потому что у Томсена нет наблюдений, сюда относящихся, а потому в этой части кривые Q и T означены пунктиром. В таблице даны для уд. веса S, для теплоемкости c и для сжатия C только те десятичные, которые имеют существенное значение и в которых есть хоть некоторая уверенность,



Три рода изменений, происходящих при растворении серной кислоты в воде: сверху — сжатие C, а в средине — количество тепла Q — на 100 объемов происходящего раствора, внизу же — повышение температуры T, при растворении происходящее. Абсциссы суть процентные количества H^2SO^4.

[1] Пфаундлер, исследуя вопрос о теплоемкости и температуре образования растворов серной кислоты, дает, например, температуру 152° для $m=2$, а получается по числам Мариньяка $T=149°$.

а сомнительные десятичные, погрешность заключающие, отброшены, в величине же Q они заменены нулями:

Число частиц воды на H^2SO^4	Уд. вес при $\frac{18^\circ}{4^\circ}$	Теплоемкость при 18°	Число граммовых единиц теплоты, отделяющихся при 18° на: 98 г серной кислоты	100 г раствора	100 куб. см раствора	Сжатие на 100 куб. см раствора при 18°	Возвышение температуры	Процентное содержание H^2SO^4
m	S	c	R	q	Q	C	T	p
1	1.774	0.432[2]	6379	5491	**9740**	9.3	127°	84.48
2	1.648	0.470	9418	7028	**11590**	10.1	149°	73.14
3	1.547	0.500	11137	7327	**11330**	9.4	146°	64.48
5	1.417	0.576	13108	6972	**9880**	8.2	121°	52.13
9	1.285	0.701	14952	5751	**7390**	6.5	82°	37.69
19	1.157	0.821	16256	3695	**4276**	4.2	45°	22.27
49	1.067	0.914	16684	1702	**1816**	1.9	19°	10.00
100	1.033	0.954	16859	888	**917**	1.0	9°	5.16
200	1.0171[1]	0.975	17066	462	**239**	0.6	5°	2.65

Таблица и диаграмма показывают, что сжатие на 100 объемов раствора, так же как и количество тепла на 100 объемов раствора, равно как и температура, при образовании раствора происходящая, достигают наибольшего значения при одной и той же пропорции между H^2SO^4 и H^2O, а именно, между 70 и 80% H^2SO^4, т. е. вблизи состава тригидрата $H^2SO^42H^2O$ или H^6SO^6. Но изменение рассматриваемых свойств растворов, относящихся к числу статических (сжатие) и динамических (как тепло и температура), совершается столь последовательно и медленно, между 70 и 80%, что нельзя сказать ныне, да едва ли и вскоре можно будет сказать (по трудности главнейших наблюдений), совпадают ли в точности эти наибольшие значения между собою и с H^6SO^6.

[1] При $\frac{18^\circ}{4^\circ}$ уд. вес воды = 0.9986, серной кислоты = 1.8340.

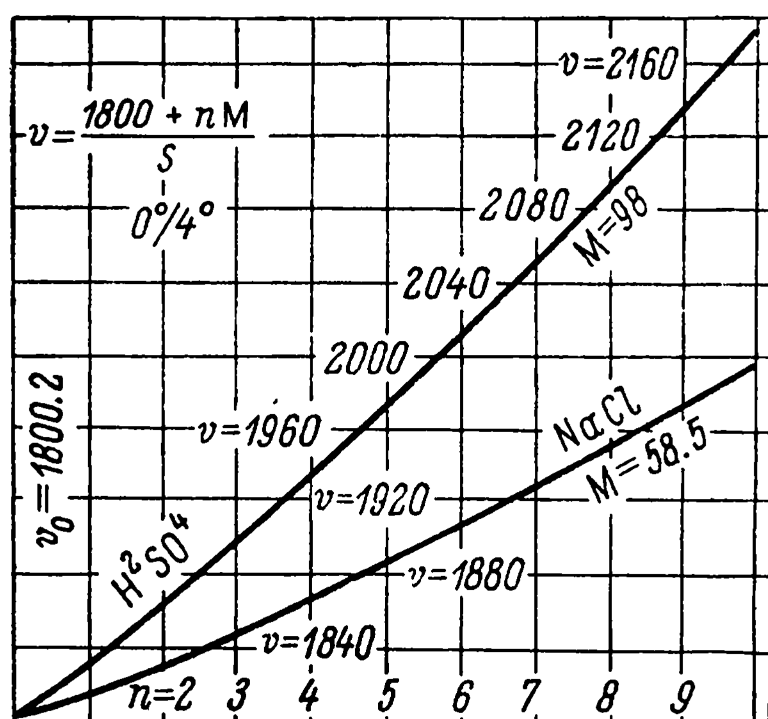
[2] Теплоемкость воды принята = 1, $H^2SO^4 = 0.331$; недостающие у Мариньяка теплоемкости найдены мною по графическому интерполированию его данных.

Однако, руководясь соображениями, развитыми в § 53, ныне есть полное основание утверждать это совпадение в пределе точностей современных опытных данных. Притом, глядя на диаграмму, видно, что количество тепла Q в своем наибольшем значении яснее, чем сжатие C, соответствует тригидрату H^6SO^6, а потому *термические данные Томсена должно считать указывающими на тригидрат в такой же мере, как и сжатие*, хотя около этого гидрата нет разрыва сплошности и никакого резкого скачка или изменения. Тригидрат определяется, значит, по термическим данным как «особая точка», подобно тому, как по объемам или по расширению определяется и H^2SO^4, как «особая точка» в изменении свойств растворов.

§ 61. Итак, термохимические данные оказываются не противоречащими, а согласными с данными об объемах растворов серной кислоты. И это совершенно понятно по существу, так как то и другое явление ведет начало от одной и той же основной причины — химического воздействия H^2SO^4 с H^2O. Даже из подобия кривых, явление выражающих, можно было бы, казалось, заключить, что оба явления совершенно определяют друг друга, но ближайшее сравнение данных показывает, что отношение в изменении явлений не постоянно. Разделяя Q на C, при $m = 1$ получаем в частном 1047, при $m = 2$ — уже 1147, при $m = 5$ — даже 1205, хотя при дальнейшем возрастании m частное вновь уменьшается и при $m = 100$ доходит до 900. Эти различия, надо думать, зависят не от каких-либо неточностей опыта, а только от того, что как теплота образования, так и сжатие суть явления сложные, коренные причины их одни, отчего побег кривых, оба явления выражающих, сходен, но подробности различны, потому что определяются иными отношениями, скажем, хоть так: тепло зависит от изменения живой силы или внутреннего движения частиц и атомов, а сжатие — от изменения расстояний. Еще виднее станет возможность некоторого различия подробностей разбираемых явлений из того, что сжатие отвечает периоду охлаждения до начальной температуры, наступающему после выделения тепла и развития температуры, реакции отвечающей и

теплоту определяющей. Поэтому становится особенно интересным определить: какое изменение объемов отвечает температуре, происходящей при образовании раствора? Существует ли при ней сжатие или нет (а последнее мыслимо и даже не раз высказывалось), можно решить по данным, собранным в нашем исследовании. Возьмем случай действия H^2SO^4 на $2H^2O$ и сочтем исходную температуру, для простоты расчета, за 0°. Происходящий раствор, судя по предшествующей таблице, нагреется до 149°. Расширение раствора $H^2SO^42H^2O$ по §§ 32, 33 и 37 определяется тем, что при t $10\,000k = 5.82 - 0.0072t$, а так как при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ уд. вес этого раствора $= 1.6655$, то при t $S_t = 1.6655\,(1 - 0.000582t + 0.00000036t^2)$, а потому при 149° уд. вес должен быть близок к 1.5345, а так как вес, отвечающий $H^2SO^42H^2O$, равен 134, то происходящий раствор будет при 149° занимать объем $\frac{134}{1.5345} = 87.32$ куб. см, если взято 98 г H^2SO^4, объем которых при $0^\circ = \frac{98}{1.8528} = 52.89$ куб. см, и $2 \cdot 18$ или 36 воды, объем которой при $0^\circ = 36.09$ куб. см. Следовательно, если при 0° смешать H^2SO^4 с $2H^2O$, то сумма их объемов будет 88.89 куб. см, а произойдет 87.32 куб. см раствора, имеющего температуру 149°. Сжатие, значит, очень мало, но все же существует. Рассчитывая для $H^2SO^4H^2O$, получаем: объем действующих $= 70.89$ куб. см при 0°, а объем происходящего раствора при $127^\circ = \frac{116}{1.6642} = 69.70$, следовательно, опять сжатие есть, но небольшое. Так как в указанных примерах получающаяся температура выше 100°, а расширение хорошо известно лишь до 100°, то могло являться сомнение в том, что разность объемов зависит лишь от неточного знания расширения (и температуры), а потому берем еще пример более слабого раствора, дающего T менее 100°. Для $m = 10\,(p = 35.25)$ повышение T не более 76°, как можно судить по таблице и чертежу, а потому действует при 0° 233.91 объема, а происходит при 76° $\frac{278}{1.2209} = 227.71$. Считая даже $T = 80^\circ$, что,

вероятно, уже довольно сильно превосходит действительное повышение температуры, получим, когда и расширение увеличим, более, чем дают определения Кремерса и Мариньяка, $\frac{278}{1.2175} = 228.3$, т. е. явное сокращение объема. Так что сжатие заметно даже и при температуре, достигаемой при смешении, но, конечно, гораздо меньшее, чем при понижении температуры до исходной. Этого собственно и следовало ждать, потому что сжатие наблюдается и при таких растворах, образование которых сопровождается не нагреванием, а охлаждением. Тем не менее полезно было доказать вышеизложенное, чтобы стало несомненным, что сущность растворения та же как в случае выделения, так и при поглощении тепла. В этом последнем отношении не излишне сопоставить образование слабых растворов серной кислоты с образованием растворов поваренной соли. Для этого даем уд. объем при 0° растворов $100H^2O + nM$, где M есть или NaCl, или H^2SO^4.



Объемы растворов серной кислоты и поваренной соли, если вес и состав выразить формулою $100H^2O + nM$. Объемы отложены на ординатах, а число частиц растворенного тела n — на абсциссах.

Для поваренной соли при $\frac{0°}{4°}$:

$n =$	1	2	4	6	8	10
$S =$	1.0238	1.0466	1.0885	1.1268	1.1616	1.1949[1]
$v_1 =$	1815.4	1832.5	1868.7	1909.0	1952.6	1996.1

$$v_1 = \frac{n58.5 + 1800}{S}.$$

[1] Уд. веса, взятые из § 26, средние (наблюденные, еще не регулированные, как в § 30), как для H^2SO^4, и они, по § 20, приведены к 0°.

Для серной кислоты при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$:

$n=$ 0	0.5	1	2	4	8	10
$S=$0.9999	1.0192	1.0372	1.0716	1.1336	1.2345	1.2760
$v=$1800.2	1814.2	1829.9	1862.7	1933.7	2093.2	2178.7

При сравнении этих чисел должно иметь в виду, что v известны точнее, чем v_1, потому что разноречия в показаниях наблюдателей для уд. веса растворов поваренной соли больше, чем для растворов серной кислоты. Подобие в побеге кривых, выражающих v по n, совершенно очевидно не только по диаграмме, но по расчету. Для убеждения в нем отыщем для H^2SO^4 такие n, при которых получаются объемы такой величины, как данные для поваренной соли. Для нее, например, при $n=1$ объем$=1815.4$. Такой объем для серной кислоты получится при $n=0.59$, потому что для нее при $n=0$ $v=1800.2$, при $n=0.5$ $v=1814.2$ и при $n=1$ $v=1829.9$.

Так, находим:

$v=$1815.4	1832.5	1868.7	1909.0	1952.6	1996.1
H^2SO^4 $n=$	0.59	1.08	2.18	3.33	4.51	5.64
NaCl $n_1=$	1	2	4	6	8	10
	0.59	0.54	0.545	0.555	0.564	0.564

В последней строке дано отношение $\frac{n}{n_1}$. Оно *почти* постоянно и в среднем$=0.56$.[1] Это показывает, что по изменению объемов, известному для серной кислоты, можно с большим приближением (но не точно) определить изменение объемов с переменою содержания в растворе частиц поваренной соли. Другими словами, это показывает, что кривые v по n для H^2SO^4 и NaCl подобны. А так как они обе близки к прямым, то в этом подобии можно убедиться еще другим способом, гораздо более простым, вычитая из объемов раствора объем воды 1800.2 и сравнивая при одних

[1] Отношение частичных весов NaCl к H^2SO^4 равно 0.597 : 1.

и тѐх же n остатки. Их отношение оказывается также близким к постоянству:

$n=$	1	2	4	6	8	10	
H^2SO^4	29.7	62.5	133.5	210.9	293.0	378.5	$=v-1800.2$
NaCl	15.2	32.3	68.5	108.8	152.4	195.9	
Отношение	1.95	1.935	1.949	1.938	1.923	1.932	

Среднее $=1.938$, обратное отношение $=0.516$. Таким образом, мы имеем здесь две кривые, близкие к прямым, пересекающиеся при $n_0=0$, $v_0=1800.2$ и обладающие таким подобием (какое свойственно двум прямым), что, подставляя в одной из них на место n величину nA, получим *почти* вполне другую кривую, а также, заменяя в одной из кривых $v-v_0$ величиною $(v-v_0)B$, получим *почти* другую кривую; A и B — два постоянных. Слово *почти* прибавлено выше для того, чтобы не решать, без новых доказательств, находятся ли уклонения A и B от постоянства в пределах погрешностей опыта или же A и B суть только приближенно[1] постоянные величины. Для уяснения оказывается достаточным, во-первых, сравнить растворы NaCl и H^2SO^4 не по объемам, а по уд. весу, а, во-вторых, остановить внимание на вышеприведенном свойстве v с геометрической стороны.

Если с уд. весами повторить то же, что сделано выше для удельных объемов, то приблизительное постоянство отношения также замечается, но в меньшей мере, чем для v. Приводим $S-S_0$, где S_0 есть уд. вес воды $=0.99987$:

$n=$	1	2	4	8	10	
H^2SO^4	0.0373	0.0717	0.1337	0.2346	0.2761	$=S-S_0$
NaCl	0.0239	0.0447	0.0886	0.1617	0.1950	
Отношение	1.56	1.60	1.51	1.45	1.41	

Очевидно, что отношение последовательно с $n=2$ падает, тогда, как для объемов оно изменялось менее правильно. Некоторая же степень постоянства отношения показывает вновь, что растворы NaCl и H^2SO^4 меняют свою плотность в зависимости

[1] Только оттого, что обе кривые близки к прямым.

от числа частиц, по одному общему закону, что выступает в объемах еще очевиднее.

Но допустим, что вышеуказанные отношения, отвечающие объемам, представляют действительное и полное постоянство. Спрашивается: каковы кривые, имеющие рассмотренные свойства? Для ясности означим чрез v_0 объем 100 частиц воды, $v_0 = 1800.2$. И пусть для серной кислоты $v = f(n)$, для поваренной же соли $v = F(n)$. Так как при замене n в первой функции чрез An получаем вторую, то очевидно, что $F(n) = f(An)$. С другой стороны, $f(n) - v_0 = [F(n) - v]B$. А потому $f(n) - v_0 = B[f(An) - v_0]$. Этому условию, определяющему вид функции, не всякая может удовлетворить. Так, например, функция вида $a + bn + cn^2 + \ldots$ не может быть принята, потому что приводит или к алгебраической невозможности, или к тому, что коэффициенты при всех степенях n, кроме одной которой-либо, равны нулю, а нельзя признать коэффициента при высших степенях $= 0$, потому что получается прямая, между тем v не прямая по n. Функция также не есть квадратная или кубическая... парабола вида $a + bn^x$, где x есть целое число, большее 1, потому что даже при $x = 2$ кривая столь выпукла или так далека от прямой, что природе явления не отвечает. Следовательно, x надо признать числом дробным, большим чем 1, но меньшим чем 2. Если же $f(n) = v_0 + an^x$, то вышеуказанное условие удовлетворится, как видно при подстановке вместо $f(n)$ величины ее $v + an^x$. Действительно, тогда из предшествующего равенства, определяющего вид $f(n)$, имеем: $v_0 + an^x - v_0 = B[v_0 + aA^x n^x - v_0]$, а отсюда $1 = A^x B$. Выше мы видели, что A близко к 0.56, а B к 1.938, следовательно, $x = 1.141$. Чтобы испытать, возможно ли принять для серной кислоты $v = v_0 + an^x$, определяем постоянное a из каждого непосредственного наблюдения, полагая $x = 1.141$: очевидно $a = \frac{v - v_0}{n^{1.141}}$:

$n =$	0.5	1	2	4	8	10
$v =$	1814.2	1829.9	1862.7	1933.7	2093.2	2178.7
$a =$	30.9	29.7	28.3	27.5	27.3	27.3

Так как величина a оказалась постепенно убывающею, то ее непостоянство можно приписать неверности в определении величин A и B. Поэтому найдем для серной кислоты прямо величины x и a в $v - v_0 = an^x$. Для этого берем $\lg(v - v_0) = \lg a + x \lg n$ и находим по всей совокупности выше написанных данных значения $\lg a$ и x:

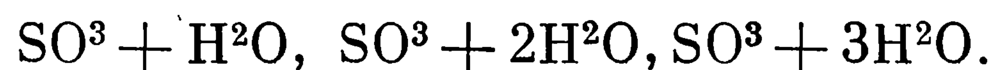
$n =$	0.5	1	2	4	8	10
$\lg(v - v_0) =$	1.146	1.473	1.7959	2.1255	2.4669	2.5781
По формуле $=$	1.134	1.468	1.8021	2.1362	2.4704	2.5780
Разность	+12	+5	−62	−107	−35	+1

$$\lg(v - v_0) = 1.4680 + 1.110 \lg n,$$

или

$$v - v_0 = [29,4]\, n^{1.11} [^{49}].$$

Оказывается, что удовлетворения действительности опять не получается, как видно из того, что разность или погрешность изменяется правильно. А отсюда следует, что зависимость объема от числа частиц не выражается даже до $n = 10$ (а при бо́льших n и того менее) функциею вида: $v = v_0 + an^x$, и, следовательно, вышеуказанное подобие кривых для NaCl и H^2SO^4 только приближенно, а не точно, потому что условию $\varphi(n) - v_0 = B(\varphi(nA) - v_0)$ может удовлетворить лишь[1] функция вида $v = v_0 + an^x$. Следовательно, мы здесь вновь встречаемся с таким отношением, касающимся растворов, которое, будучи удовлетворительным при первом, грубом приближении, оказывается отнюдь недостаточным для выражения подробностей дела, т. е., что растворы вовсе не так просто построены, как может казаться с первого взгляда и как было бы, конечно, если бы растворы составляли физико-механическое сопоставление частиц, а не были бы ассоциациею химически действующих друг на друга систем, что становится очевидным из существования *особых точек*, совпадающих с определенными простыми отношениями между числом частиц, каковы



$$SO^3 + H^2O,\ SO^3 + 2H^2O, SO^3 + 3H^2O.$$

---

[1] Точное и общее доказательство этого изложения дал друг и товарищ мой К. Д. Краевич.

§ 62. Таким образом, ни для уд. весов растворов серной кислоты, ни для объемов не удается до сих пор найти ни одного сколько-либо удовлетворяющего действительности общего выражения, ни в зависимости от p, ни по отношению к m, n или r, так что даже для интерполирования или регулирования опытных данных (§ 51) нет общего приема, дозволяющего сгладить погрешности опытов и получить промежуточные значения с некоторою уверенностию. Этот вывод имеет существенное, по моему мнению, значение, но прежде чем обсуждать его далее, считаю полезнейшим все-таки сделать еще попытку свода всех сведений о зависимости уд. веса от состава сернокислых растворов и рассмотреть производную $\frac{ds}{dp}$ при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$. Для этой цели все данные, кроме сведений о дымящей кислоте, которые нельзя считать достаточно твердо установленными, сводим к определениям, относящимся до растворов, содержащих n от 0 до 100, потому что тогда оказывается достаточно данных, распределенных равномерно во всех концентрациях, и уже легко будет найти промежуточным интерполированием числа, отвечающие любому составу. Для того же, чтобы найти при неявной функции промежуточные значения, прибегаю опять к способу Лагранжа, получая каждое промежуточное число из четырех известных. Для уяснения всех приемов, которых держался, привожу отдельный пример.

Дано, например, что при $n=2$, 4, 8 и 10 величины $s\frac{0^\circ}{4^\circ}=1.0716$, 1.1336, 1.2345 и 1.2760; требуется знать s при $n=6$. Назову чрез y разность $s-s_0$ ($s_0=0.99987$), деленную на n, а чрез x назовем $\frac{n}{2}$, следовательно, надо найти y, отвечающее $x=3$. Очевидно, что $x_1=1$, $x_2=2$, $x_3=4$ и $x_4=5$; $y_1=0.03586$, $y_2=0.03343$, $y_3=0.02933$ и $y_4=0.02761$, а по способу Лагранжа:[1]

[1] Сущность его сводится к тому, что для известной *части* кривой принимается парабола порядка $k-1$, если берется k данных и по ним находится значение y для данного x. Очевидно, что в узких пределах изменения x, такое допущение совершенно законно. Так, от $n=2$ до $n=10$ можно удовлетвориться параболою третьего порядка, которую мы и берем.

$$y = y_1 \frac{(x-x_2)(x-x_3)(x-x_4)}{(x_1-x_2)(x_1-x_3)(x_1-x_4)} + y_2 \frac{(x-x_1)(x-x_3)(x-x_4)}{(x_2-x_1)(x_2-x_3)(x_2-x_4)} +$$

$$+ y_3 \frac{(x-x_1)(x-x_2)(x-x_4)}{(x_3-x_1)(x_3-x_2)(x_3-x_4)} + y_4 \frac{(x-x_1)(x-x_2)(x-x_3)}{(x_4-x_1)(x_4-x_2)(x_4-x_3)},$$

а потому при $x = 3$:

$$10\,000\,y = 358.6 \frac{+2}{-12} + 334.4 \frac{+4}{+6} + 293.3 \frac{-4}{-6} + 276.1 \frac{-2}{+12} = 312.62.$$

А так как $y = \frac{s - 0.99987}{n}$, то $s = 1.1874$.

Так найдены ниже приводимые значения y для $n = 3$, 5, 6, 7 и 9, по данным § 51 для $n = 0.25$, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 и 20, а затем из данных того же параграфа найдены s для $n = 15$, 20, ..., до 100. Значения n и s, приведенные в первых двух столбцах прилагаемой таблицы, затем подвержены *регулированию* или сглаживанию по способу Скиапарелли,[1] чтобы уничтожить индивидуальные, случайные погрешности, отдельным числам свойственные.

[1] Способ этот описан Скиапарелли (Schiaparelli) в «Effemeridi Astronomiche di Milano per Anno 1867». Эту редкую книгу я имел из Пулковской библиотеки чрез обязательное содействие И. А. Клейбера, который далее Скиапарелли развил способы сглаживания ряда опытных данных, потому что указал приемы, необходимые в том случае, когда данные не равно отстоят друг от друга ($y_n - y_{n-1}$ не равно $y_m - y_{m-1}$) и имеют неодинаковый вес, тогда как приемы знаменитого итальянского астронома относятся только к этому случаю. Сущность дела здесь следующая: дан по опытам большой ряд значений y_1, y_2, y_3, ... для x_1, x_2, x_3, ..., а закон, их связующий, неизвестен (функция не явная); требуется по возможности поправить или регулировать значение y_i. Для этого малая часть кривой, где известно q данных, принимается выражаемою параболою $q - r$ порядка. По этому находится способом наименьших квадратов вероятнейшее значение y_0, лежащего в среде данных q, и это новое значение будет вероятнее опытного. Для каждого нового x_i действие повторяется. Когда первое регулирование произведено, оно может быть произведено вторично, пока изменения будут иметь какое-либо ощутимое численное значение. Изменяя число q и порядок $q - r$, можно в каждом частном случае достичь более или менее быстро полного сглаживания. Когда даны числа, равно отстоящие и с равными весами, как это и принял Скиапарелли, расчеты очень просты. Возьмем случай, когда $q - r = 2$ или 3, а q — нечетное число. Пусть даны около y_0

Для регулирования я брал сперва по 7 ординат (или уд. весов s), применяя формулы третьего порядка

$$S = \frac{7s_0 + 6(s_1 + s_{-1}) + 3(s_2 + s_{-2}) - 2(s_3 + s_{-3})}{21}$$

и пятого порядка

$$S = \frac{131s_0 + 75(s_1 + s_{-1}) - 30(s_2 + s_{-2}) + 5(s_3 + s_{-3})}{231},$$

но оказалось, что тот же почти результат получается при 5 ординатах по параболе третьего порядка, а тогда

$$S = \frac{17s_0 + 12(s_1 + s_{-1}) - 3(s_2 + s_{-2})}{35}.$$

по обе стороны его y_1 и y_{-1}, y_2 и y_{-2} и т. д. Исправленное, регулированное или сглаженное значение (близкое к y_0) найдется так:

$$q = 5: \quad y = \frac{17y_0 + 12(y_1 + y_{-1}) - 3(y_2 + y_{-2})}{35};$$

$$q = 7: \quad y = \frac{7y_0 + 6(y_1 + y_{-1}) + 3(y_2 + y_{-2}) - 2(y_3 + y_{-3})}{21};$$

$$q = 9: \quad y = \frac{59y_0 + 54(y_1 + y_{-1}) + 39(y_2 + y_{-2}) +}{231}$$

$$\frac{+ 14(y_3 + y_{-3}) - 21(y_4 + y_{-4})}{231} \quad \text{и т. д.}$$

В случае неравных промежутков регулирование легко произвести с достаточною степенью приближения следующим простым способом. По обе стороны данного y_0, отвечающего x_0, можно взять одинаковое или почти одинаковое число данных и по ним (без y_0) расчесть по способу Лагранжа значение y, отвечающее x_0. Из полученного y и y_0 взять среднее. Когда таким образом произведено первое сглаживание, его повторять до тех пор, пока повторение не будет изменять значения y противу прежде найденного. Этот способ я применял многократно в своих расчетах, и когда узнал способ Скиапарелли, оказалось, что результат такого приема почти не отличается от результата способа Скиапарелли. Приемы И. А. Клейбера, когда будут опубликованы, конечно, окажут большую пользу в деле сглаживания длинного ряда опытных данных — при неравных промежутках.

В приведенных формулах Скиапарелли s_0 означает ту ординату, для которой отыскивается регулированное значение s, а s_1 и s_{-1} — ближайшие к ней равно отстоящие ординаты, s_2 и s_{-2} — следующие за ними. Регулированные однократно уд. веса приведены в третьем столбце таблицы, а двукратно регулированные — в четвертом. Для регулирования чисел, относящихся к $n = 10$ и 9, разочтены были (по данному для $n = 20$) ординаты для $n = 11$, 12, 13 и 14, но они в таблице не приведены, потому что служили только для временной цели регулирования. Что же касается до уд. веса при $n = 1$, то его нельзя было регулировать по несомненному данному для $n = 0$ (воды) и по уд. весу высших растворов, потому что данные для $n = 0.25$ и 0.5 (§ 51) показывают, что в очень слабых растворах (как в близких к H^2SO^4, § 48) существуют особые уплотнения. Из данных:

$n =$	0	0.25	0.5	1	2
$s =$	0.99987	1.0099	1.0192	1.0372	1.0716

требуется найти регулированное значение s при $n = 1$. После многих попыток оказалось возможным удовлетворить действительности выражением

$$s = s_0 + n(0.03740 - 0.004385 \lg n),$$

потому что при возрастании n в геометрической прогрессии значение дроби $\frac{s - s_0}{n}$ изменяется для слабых растворов почти точно в арифметической прогрессии, как видно из сравнения наблюдений с формулою, которая дает:

$n =$	0	0.25	0.5	1
$s =$	0.99987	1.00993	1.01928	1.03727

Но выше чем для $n = 1$ формулу эту применять нельзя. Она дает для:

$p =$	0	1	2	3	4	5% H^2SO^4
$s =$	0.99987	1.0074	1.0146	1.0218	1.0289	1.0361
$\frac{ds}{dp} =$	0.0075	0.0074	0.0072	0.0072	0.0071	0.0071

Таким образом для $n=1$ регулирование дает $s=1.03728$. Для первого регулирования уд. весов я привожу пятую десятичную, но, надо думать, что и после двукратной регулировки еще может заключаться погрешность, превышающая ± 0.0002 в величине некоторых уд. весов.

100 H^2O + n H^2SO^4	Данные $S\frac{0°}{4°}$	Регулированные уд. веса $\frac{0°}{4°}$ 1 раз	2 раза	% H^2SO^4
$n=0$	0.99987	0.99987	*0.9999*	$p=0$[1]
1	1.0372	1.03728	*1.0373*	5.16
2	1.0716	1.07166	*1.0717*	9.82
3	1.1036	1.10365	*1.1036*	14.04
4	1.1336	1.13355	*1.1335*	17.88
5	1.1614	1.16142	*1.1614*	21.40
6	1.1874	1.18743	*1.1875*	24.62
7	1.2118	1.21183	*1.2118*	27.59
8	1.2345	1.23426	*1.2343*	30.34
9	1.2551	1.25551	*1.2556*	32.89
10	1.2760	1.27571	*1.2757*	35.35
15	1.3603	1.360852[2]	*1.3611*	44.96
20	1.4306	1.43063	*1.4306*	52.13
25	1.4889	1.48889	*1.4889*	57.65
30	1.5370	1.53700	*1.5370*	62.03
40	1.6102	1.61045	*1.6105*	68.53
50	1.6655	1.66551	*1.6655*	73.13
60	1.7071	1.70711	*1.7071*	76.56
70	1.7382	1.73827	*1.7382*	79.22
80	1.7621	1.76212	*1.7621*	81.33
90	1.7802	1.78020	*1.7802*	83.05
100	1.7943	1.7943	*1.7943*	84.48

Сравнение же начальных чисел с регулированными показывает, что поправка нигде не превосходит возможных в опыте и расчете погрешностей. Для сокращения таблицы привожу для n, большего чем $n=40$, величины $10n$, хотя для регулирования взяты были и промежуточные числа

[1] По § 14 очевидно, что $p=\frac{n \cdot 9800}{1800+n \cdot 98}$.

[2] Для регулирования этого переходного члена взято 7 членов ($n=0$, 5, 10, 15, 20, 25, 30) и парабола пятого порядка.

чрез $5n$. Полученные для уд. веса числа и соответственные проценты послужили для определения уд. веса при данном процентном содержании H^2SO^4 и для расчета производной $\frac{ds}{dp}$, как о том сказано в § 63.

Наша таблица доведена до $n=100$ или до 84.48%. Отсюда до H^2SO^4 или 100% я произвел расчет по следующим данным, взятым из указанных в §§ 48 и 51:

$s=$	83.05	84.48	91.59	95	97	99	100%
$p=$	1.7802	1.7943	1.8435	1.8526	1.8559	1.8549	1.8528

Из этих данных получены (по способу Лагранжа) сперва уд. веса для всех четных процентов, начиная от 84, а потом полученные числа двукратно регулированы (по Скиапарелли), как для получения чисел предшествующей таблицы:

84%	$s=1.7897$	90%	$s=1.8359$	96%	$s=1.8548$
86	1.8079	92	1.8449	98	1.8559
88	1.8223	94	1.8509	100	1.3528

Такие же данные для целых четных процентов разочтены и для всех других концентраций, а также и для слабо дымящей серной кислоты. Для этой последней, руководствуясь числами § 51, относящимися к $m=0, -0.2$ и -0.4, получена формула $s=1.85228+0.0129(p-100)+0.00039(p-100)^2$, которая в достаточной мере удовлетворяет тем неполным сведениям, которые имеются для дымящей кислоты.

Таким образом получены уд. веса растворов, содержащих целые четные проценты H^2SO^4, и они даны в таблице следующего параграфа.

§ 63. Отношение между процентным содержанием и уд. весом растворов может иметь значение в теории и практике только тогда, когда сопровождается сведением об изменении s по p, т. е. об производной $\frac{ds}{dp}$. В тех растворах, где изменение это идет равномерно и правильно, конечно, достаточно иметь два соседних числа, чтобы расчесть для всех промежуточных значе-

ний p соответственные значения s, но для растворов серной кислоты, особенно же для крепких, $\frac{ds}{dp}$ столь быстро изменяется, что при расчете промежуточного значения без знания величины производной легко впасть в погрешность, большую, чем возможная в опыте. Так, например, зная, что $s = 1.8233$ при $p = 88$ и $s = 1.8449$ при $p = 92$, можно было бы считать, что при $p = 90$ получится (среднее) $s = 1.8341$, а он в действительности близок к 1.8359. Поэтому даже для практического пользования найденными уд. весами весьма полезно знание $\frac{ds}{dp}$. Вследствие этого величины этой производной даются в таблице рядом с регулированными уд. весами.

Но сверх этой практической потребности величины $\frac{ds}{dp}$ имеют и свой самостоятельный интерес, потому что в них чрезвычайно ясно выражается ход изменения плотностей, происходящий при растворении. Так, наибольшие и наименьшие значения $\frac{ds}{dp}$ отвечают местам перегиба кривой s или $F(p)$, а когда $\frac{ds}{dp} = 0$, величина s или $F(p)$ сама достигает наибольшего (или наименьшего) значения. Словом, $\frac{ds}{dp}$ выражает дифференциальную форму явления, составляющего задачу нашего изучения, а потому в изменении $\frac{ds}{dp}$ с составом должно ждать большей простоты, чем в изменении самого s с составом. И если растворы составляют механический агрегат, без химического воздействия, величина $\frac{ds}{dp}$, конечно, представила бы полную простоту. Поэтому займемся способом нахождения $\frac{ds}{dp}$ для такого случая неявной функции, какой представляется в нашем примере изменения s по p для растворов серной кислоты.

Пусть даны чрез равные промежутки $= 1$ для ряда

$$x_{-n},\ x_{-n+1},\ \ldots,\ x_{-3},\ x_{-2},\ x_{-1},\ x_0,\ x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_n$$

соответственные значения:

$$y_{-n}, \ldots, y_{-2}, y_{-1}, y_0, y_1, y_2, \ldots, y_n,$$

спрашивается: какова величина $\frac{dy}{dx}$ при y_0? Известно, что всякую функцию с желаемою степенью точности можно выразить параболою: $y = A + Bx + Cx^2 + \ldots + Nx^n$, следовательно, $\frac{dy}{dx} = B + 2Cx + 3Dx^2 + \ldots$, а потому, взяв сперва первые разности Δ_1 соседних y (при равных промежутках x), а затем, взяв вторые Δ_2, третьи Δ_3 и так далее разности, легко узнаем, какой порядок параболы удовлетворит пределу погрешностей, имеющихся в y. Первые разности Δ_1 дадут $B + 2Cx + 3Dx^2 + \ldots$, вторые Δ_2 дадут $2C + 6Dx + \ldots$, Δ_3 дадут $6D + 24Ex + \ldots$, Δ_4 дадут $24E + \ldots$ и вообще Δ_n дает $1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots (n-1) \cdot nN$. Следовательно, $\frac{\Delta_n}{1 \cdot 2 \cdots n}$ дает N или величину постоянную. Если в y заключается погрешность δ, то постоянство $\frac{\Delta_n}{1 \cdot 2 \cdots n}$ должно только ограничиваться разностию δ. Так, например, допустим, что в s (или y) погрешность ± 0.0002. Если возьмем последовательные разности при p от 84 до 100%, то получим $\frac{\Delta_1}{1} = 0.0182$, 0.0154, 0.0126, 0.0090, 0.0060, 0.0039, 0.0011, —0.0031. Значения $\frac{\Delta_2}{2}$, как и следующие, мы даем умноженные на 10 000; они суть = —14, —14, —18, —15, $-10^1/_2$, —14, —21. Величины $\frac{\Delta_3}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 0, -1\frac{1}{3}, +1, +1\frac{1}{2}, -1\frac{1}{6}, -2\frac{1}{3}$. Значения $\frac{\Delta_4}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}$ все менее 1 или 0.0001, а потому или следует остановиться на втором порядке,[1] или нельзя довольствоваться параболою третьего порядка, а необходима парабола четвертого порядка, чтобы выразить с достаточною степенью ($\delta = \pm 0.0002$) точности зависимость s от p при p от 84 до 100%. Так легко узнать порядок параболы. Обыкновенно в нашем случае, как и здесь, достаточен вполне четвертый порядок, если

[1] Потому что в Δ_2 разности от среднего значения мало отличаются.

пределы малы, следовательно, надо брать пять данных для определения всех постоянных. Мы этот один случай и рассмотрим, чтобы не вдаваться в подробности общего анализа вопроса. Итак, даны при x_{-2}, x_{-1}, x_0, x_1, x_2 (друг от друга отстоящих на промежуток $a=1$) величины $y_{-2}, y_{-1}, y_0, y_1, y_2$, а их зависимость выражается параболою четвертого порядка. Для упрощения вычтем из всех x [значение] x_0, тогда наши x будут —2, —1, 0, 1, 2, и, следовательно, мы получим пять равенств вида:

	Разности: первые	вторые	третьи	четвертые
$y_{-2}=A-B2+C4-D8+E16$				
	$\Delta_1^1=y_{-1}-y_{-2}$			
$y_{-1}=A-B+C-D+E$		Δ_1^2		
	$\Delta_2^1=y_0-y_{-1}$		Δ_1^3	
$y_0=A$		Δ_2^2		Δ^4
	$\Delta_3^1=y_1-y_0$		Δ_2^3	
$y_1=A+B+C+D+E$		Δ_3^2		
	$\Delta_3^1=y_2-y_1$			
$y_2=A+B2+C4+D8+E16$				

а отсюда находим, что:

$$A=y_0;\quad E=\frac{\Delta^4}{24};\quad D=\frac{(\Delta_1^3+\Delta_2^3)}{12};\quad C=\frac{\Delta_2^2}{2}-E;$$

наконец, $B=\frac{(\Delta_2^1+\Delta_3^1)}{2}-D$, а производная при $x=0$, $\frac{dy}{dx}=B$, следовательно, при x_0 производная $=\frac{\Delta_2^1+\Delta_3^1}{2}-\frac{(\Delta_1^3+\Delta_2^3)}{12}$, т. е. первые и третьи разности y дадут $\frac{dy}{dx}$. Например, дан ряд уд. весов:

	18449		18509		18548		18559		18528
$\Delta^1=$		+60		+49		+11		—31	
$\Delta^2=$			—11		—38		—42		
$\Delta^3=$				—27		—4			

А потому при среднем $y = 18548$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{49 + 11}{2} - \frac{(-28 - 4)}{12} = 30 + \frac{32}{12} = 32.67.$$

Так, из ряда 12147, 12313, 12481, 12651, 12824 получаем для среднего числа производную 168.917. Так как в нашей таблице расстояние x или процентов $= 2$, а не 1, то полученные числа следует делить на 2. Следовательно, подыскав Δ^1 и Δ^3 для всего ряда уд. весов, получим, взяв два соответственные ближайшие значения Δ^1_{i-1}, Δ^1_{i+1}, и Δ^3_{i-1}, Δ^3_{i+1}, величину:

$$\frac{ds}{dp} = \frac{\Delta^1_{i-1} + \Delta^1_{i+1}}{4} - \frac{(\Delta^3_{i-1} + \Delta^3_{i+1})}{24}.$$

В большинстве случаев второй член,[1] заключающий Δ^3, ничтожно мал сравнительно с первым:

p	$S\frac{0^\circ}{4^\circ}$	$\frac{ds}{dp}$	p	$S\frac{0^\circ}{4^\circ}$	$\frac{ds}{dp}$	p	$S\frac{0^\circ}{4^\circ}$	$\frac{ds}{dp}$	p	$S\frac{0^\circ}{4^\circ}$		$\frac{ds}{dp}$
0	9999	75	30	12317	82	60	15144	110	90	18359		54.1
2	10140	72	32	12482	83	62	15367	111	92	18449		36.9
4	10289	71.5	34	12651	85	64	15550	112	94	18509	+	24.7
6	10443	72.6	36	12821	86	66	15814	114	96	18548	+	13.5
8	10580	74.2	38	12993	87	68	16044	116	98	18559	−	5.5
10	10730	75.2	40	13167	88	70	16279	119	100	18528	{ − { +	20 129
12	10881	75.9	42	13344	90	72	16518	121	102	18802	+	145
14	11033	76.7	44	13525	92	74	16762	122	104	19106		160
16	11188	77.7	46	13710	94	76	17004	121	106	19442		176
18	11344	78.5	48	13899	96	78	17243	116				
20	11502	79.4	50	14093	99	80	18470	114				
22	11662	80.8	52	14293	102	82	17697	107				
24	11825	81.6	54	14499	105	84	17897	95				
26	11988	81.7	56	147111	107	86	18079	84				
28	12152	82.2	58	14927	109	88	18233	70				

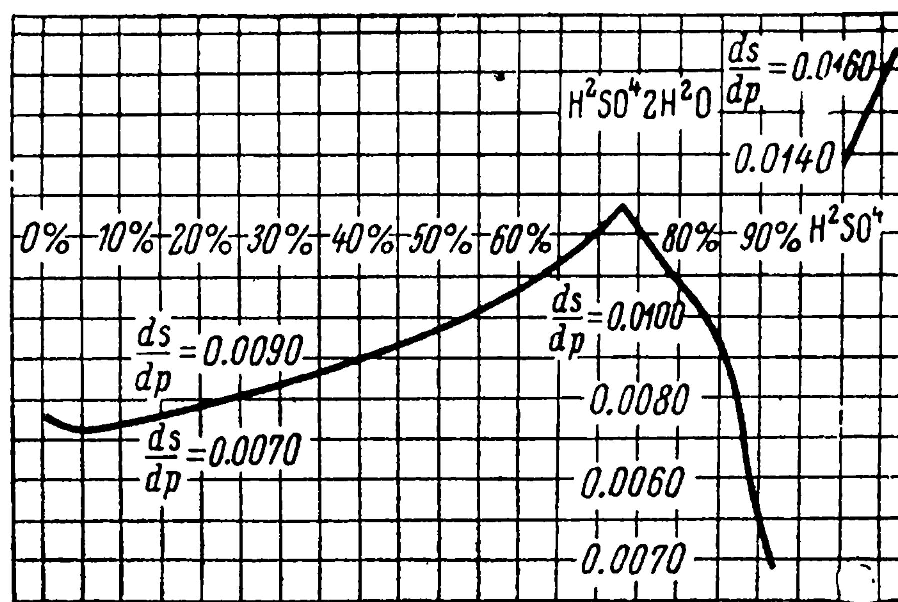
P = процентному содержанию H^2SO^4. S = уд. весу при 0°, принимая воду при 4°, в пустоте, за 10000. Из данных §§ 51 и 52 найдены по способу Лагранжа и регулированы по Скиапарелли. $\frac{ds}{dp}$ есть приращение уд. веса на 1% в десятитысячных.

[1] Для расчета $\frac{ds}{dp}$, данных в таблице, применялись или регулированные уд. веса с пятью десятичными, или с четырьмя.

Не останавливаемся на величинах уд. весов, потому что в них, конечно, и после регулирования остались еще погрешности, свойственные опытам, и прямо обращаемся к величинам производных $\frac{ds}{dp}$ или приращений уд. веса с возрастанием процентного содержания H^2SO^4. В этих производных,[1] изменяющихся с переменою состава, бросается в глаза, при всей относительной отчетливости, какая была применена к их разысканию, много очевидных неправильностей. Таковы, например, данные от 20 до $30^0/_0$. Нельзя думать, что они зависят от природы дела, а скорее всего их надо было считать результатом, во-первых, погрешностей основных данных (§ 51), а во-вторых, погрешностей способа расчета. Но все же, помимо всяких сомнений, в изменении производной замечаются следующие существенные особенности:

1. Начиная от $0^0/_0$, когда $\frac{ds}{dp}$ близка к 75, до некоторого небольшого содержания H^2SO^4 (менее $6^0/_0$), производная сперва уменьшается и, достигнув своего наименьшего значения (около

[1] В 1886 г. мною были сообщены первые замечания об изменении производной $\frac{ds}{dp}$ для серной кислоты, а именно в Русск. Физ. Хим. обществе (ЖРФХО, 4, 1886) и в Немецком химическом обществе (Ber., 379, 1886). Тогда я находил производную, отыскивая для соседних концентраций гиперболическое выражение. Прилагаемый чертеж составлен на основании выводов, сделанных мною в то время. Различие чисел того расчета и приводимого в этом параграфе иногда очень значительно, например, при $60^0/_0$ было 108, ныне 110; при $90^0/_0$ было 56, ныне 54. Это показывает в частном примере, что расчет производных из опытных данных, дающих самую функцию, сопряжен с немаловажными погрешностями, о величине которых см. гл. IV.



Приближенные значения производной $\frac{ds}{dp}$ для растворов серной кислоты. Производные отложены на ординатах, проценты H^2SO^4 — на абсциссах.

71), она начинает возрастать. Этот minimum по своему составу, по-видимому, близок к тому maximum'у, который мы видели (§ 57) для $\frac{p}{s-s_0}$ и встретили (§ 59) в термохимических данных Томсена.

2. Постепенно возрастая сперва слабо, а потом быстро от $\frac{ds}{dp}=71$, производная доходит около 73—75% до наибольшего значения, близкого к 122. Этот maximum, очевидно, по составу близок к тригидрату H^6SO^6 ($p=73.13$), которому отвечает наибольшее сжатие (§§ 53, 54) и наивысшая температура образования (§ 60).

3. Начиная от тригидрата (73.13%), производная с возрастанием процентов падает вплоть до нормальной кислоты. Но сперва падение довольно еще медленно, а именно между H^6SO^6 и H^4SO^5, тогда на 10% (от 74 до 84%) падение идет от 122 до 95, но далее оно чрезвычайно быстро, так что от 84 до 94% величина $\frac{ds}{dp}$ изменяется от 95 до 25. Это падение ведет к тому, что около 97% $\frac{ds}{dp}=0$ (плотность наибольшая), а при 100% величина $\frac{ds}{dp}$ отрицательная $=-20$.

4. При нормальной кислоте H^2SO^4, т. е. при переходе к дымящей кислоте, совершается сразу большой и очевидный *разрыв сплошности*. В сторону соединения с водою при 100% $\frac{ds}{dp}=-20$, а в сторону соединения с SO^3 при 100% $\frac{ds}{dp}=+129$, и затем идет опять возрастание производной. Следовательно, опять, как уже много раз (§§ 37, 53, 55) около H^2SO^4, и здесь, для изменения производной замечается чрезвычайно характерная *особая точка*. И если бы не знали мы ничего о существовании H^2SO^4 как вещества самостоятельного в химическом и физическом отношениях, мы бы узнали это вещество, как особое, определенное вещество тотчас из изучения изменения плотностей растворов SO^3 в H^2O.

Но помимо этих, так сказать, уже знакомых нам по другим примерам свойств кривой, выражающей перемены $\frac{ds}{dp}$ по p, мы замечаем в ней нечто совершенно новое, в других свойствах, выше

изученных, нигде не встречающееся. Им отвечающие кривые представляют стройность, и если изломы в них встречаются, то редкие, и вовсе нет разрывов, а главное в них нет той общей изломанности, какая здесь бросается в глаза. Она-то и навела меня на мысль испробовать, не представляют ли значения производных совокупности прямых линий. Ответу на этот, естественно родившийся в исследовании вопрос, посвящаются следующие параграфы, но прежде чем перейти к ним, считаю уместным напомнить, что изучение производных $\frac{ds}{dp}$ вызвано не только пользою их знания для практического применения, но и важнейшими задачами всего нашего исследования, потому что дифференциальная форма, в какой здесь представляется зависимость уд. веса от состава, сама по себе обещает дать нечто большее, чем изучение самих уд. весов или объемов, или удельных объемов как интегральных функций, в которых скрывается зависимость, могущая выступить в дифференциальной форме с ясностию. И хотя на первый взгляд кажется, что изучение производной $\frac{ds}{dp}$ очень далеко от прямых приемов наблюдения, что оно заключает в себе абстракт действительности, но, во-первых, легко представить себе такой метод наблюдения, который прямо дает производные, а во-вторых, я лично уже пробовал применение такого способа наблюдения и только за недостатком свободного времени не могу еще указать прямых результатов своих определений (требуется полученные проверить более тщательными наблюдениями). Заявляю здесь о них, желая в будущее время преследовать эту цель в ряде наблюдений, конечно, не возбраняя этим заявлением никому, кто имеет желание и больше времени, чем я, предвосхитить достижение намеченной цели. Сверх того, пусть прием наш и представляет лишь абстракт действительности, он все же оправдывается обычным, со времен Галилея и Ньютона, способом изучения явлений природы, изменению подлежащих: если дело станет ясно в дифференциальной своей форме, хотя бы она и была для наблюдения невозможною, оно все уясняется и во всей своей наблюдаемой, интегральной форме, для нахождения

которой нужно лишь знание одной исходной постоянной, за какую в растворах можно и должно счесть либо плотность воды, либо уд. вес растворяющейся в ней жидкости.

§ **64.** Прежде всего заметим, что для испытания прямолинейности производных необходимо устранить совершенно интерполированные и регулированные данные прошлого параграфа, а обратиться к основным выводам § 51, потому что интерполирование и регулирование уже предполагают сложною зависимость s от p (мы считали параболою третьего или четвертого порядков в каждой отдельной области уд. весов). Если же в некоторой области растворов $\frac{ds}{dp}$ есть прямая, равная $A+2Bp$, то здесь зависимость s от p выразится параболою второго порядка: $s=C+Ap+Bp^2$, где C есть постоянное.

Заметив, что $\frac{ds}{dp}$ от 5 до 45% представляет почти прямую линию, уже судя по регулированным данным предшествующего параграфа, я прежде всего обратился к испытанию именно этой части кривой. Тем естественнее было начать именно с этой стороны, что здесь скопились лучшие наблюдения, очень согласные между собою и принадлежащие лучшим наблюдателям: Кремерсу, Мариньяку и Оствальду. Прямой расчет данных сразу показал, что в указанной области допущение наше приложимо в совершенстве и дает:[1] $s=9996.3+71.32\,p+0.201\,p^2$. Но так как вошедшее постоянное C оказалось очень близким к уд. весу воды, равному $\left(\text{при } \frac{0^\circ}{4^\circ}\right)$ 9998.7, то было естественно испытать применимость параболической зависимости, именно полагая $C=$ $=9998.7$, потому что тогда парабола, справедливая от 5 до 45%, оказывалась проходящею чрез 0%. Если же в параболе $s=C+$ $+Ap+Bp^2$ величина C известна $=s_0$, то очевидно, что $\frac{s-s_0}{p}=$ $=A+Bp$. Поэтому дело свелось на отыскание двух постоянных A и B из ряда данных, что и привело к параболе:

---

[1] Считая уд. вес воды $4^\circ=10000$, для избежания многих нулей в коэффициентах, как принято в прошлом и всем этом параграфе.

$$s = 9998.7 + 71.16p + 0.2035\,p^2. \qquad (II)^1$$

Привожу как данные, служившие для расчета, так и сличение наблюденных (§ 51) уд. весов S с разочтенными по формуле s:

$p=$	5.16	9.82	17.88	30.34	35.25
$S=$	10372	10716	11336	12345	12760
$\frac{s-s_0}{p}$	72.34	73.04	74.79	77.33	78.34
По формуле	72.21	73.16	74.80	77.33	78.33
По (II), $s=$	10371.3	10717.1	11336.1	12345.0	12759.7
Разность	+0.7	—1.1	—0.1	0.0	+0.3

Согласие вычисленных уд. весов (s) с наблюдениями (S) так велико, что превзошло всякие ожидания, потому что и в этих, правда наилучших, наблюдениях все же должно было ждать погрешности ± 2 в S ($=0.0002$, если вода $4° = 1$). Если для 9.82% получилось сколько-либо заметное различие от среднего числа, то надо заметить, что Оствальд дает именно 10 717, хотя Мариньяк и Кремерс нашли 10 716. Таким образом, первая проба дала необыкновенно полное согласие опытов с тем предположением, что $\frac{ds}{dp}$ в области от 5 до 45% есть прямая линия, а именно $= 71.16 + 0.407\,p$. Это побудило испытать применимость той же гипотезы к другим концентрациям или областям растворов.

Для второго испытания я взял растворы, наиболее близкие к H^2SO^4, именно потому, что здесь изменение уд. веса наиболее своеобразно. Изучая изменение $\frac{ds}{dp}$ в этой области, видно, что от $H^2SO^4 2H^2O$ до $H^2SO^4H^2O$, как упомянуто выше (§ 63), изменяемость $\frac{ds}{dp}$ с переменою состава одна, а далее к H^2SO^4 другая, а потому следовало ограничиться областью растворов от H^2SO^4 до H^4SO^5. Так как в этой области хорошо известны лишь три ($m = 1, 0.5$ и 0) раствора, то по ним находим:

$$s = 18528 + (100 - p)\,[20.445 - 3.746\,(100 - p)], \qquad (V)$$

[1] Эту параболу означаю чрез (II), потому что от 0 до 5% уд. вес изменяется по другой параболе, которую далее означаем чрез (I). Это видно из того, что производная только от 5% растет, ранее же 5% падает с возрастанием p.

а чтобы сличить с другими данными, выведем из этой формулы следствия: 1) Так как производная: $\frac{ds}{dp}(100-p)=20.445-$ $-7.492(100-p)$, то уд. вес достигает наибольшего значения при $100-p=\frac{20.445}{7.492}$ или при $p=97.27\%$, что согласно с совокупностию наблюдений (§ 48). 2) При этом составе наибольший уд. вес = 18 556, а в § 48 мы получили по одному расчету наибольший уд. вес 18 574, а по другому, основанному на данных Лунге и Шертеля, 18 359, по данным же одного Шертеля наибольший уд. вес относится к уд. весу H^2SO^4 как 1.0019 : 1 или равен 18 562, если $H^2SO^4 = 18\,528$, по Лунге высшее отношение 1.00156, что дает именно 18 556, так что отношение плотностей у Лунге оказывается согласным с разбираемою теперь гипотезою. 3) По формуле (V) следует, что:

При $p=$	90	92	94	96	98
(V) $s=$	18358	18452	18516	18550	18554
По § 63 =	18359	18449	18509	18548	18559
По Лунге =	—	—	18513	18550	18556

Последняя строка разочтена, приняв для H^2SO^4 уд. вес 18 528, но считая отношение уд. весов $\frac{s}{s_1}$ за те, которые вытекают из наблюдений Лунге (§ 48), а именно, для $94\%=0.9992$, для $96\%=1.0012$ и для $98\%=1.0015$. Таким образом видно, что гипотеза, положенная в основание формулы (V), не только не противоречит, в пределе погрешностей наблюдений, действительности, но ее воспроизводит в полном виде. А потому по разбираемой гипотезе можно предвидеть существование раствора, имеющего наибольшую плотность. Конечно, постоянные формулы (V) менее достоверны, чем во (II), но и они дают возможность подробности дела воспроизводить с большею уверенностью, чем опираясь на чьи-либо отдельные наблюдения. Их недостаточность не дает права воспользоваться ими для отыскания более точных параболических постоянных, чем те, которые приняты в формуле (V).[1]

[1] Взяв те же данные, как выше ($m=1$, 0.5 и 0), получаем гиперболическую зависимость вида $\frac{100-p}{s_1-s}=0.166-0.0090\ (100-p)$, где $s_1=18\,528$.

Убедившись таким образом (в двух частях всей кривой, а они вместе составляют более ее половины) в возможности допущения той гипотезы, что производная $\frac{ds}{dp}$ состоит для растворов серной кислоты из совокупности прямых, я должен был, во-первых, испытать применимость той же гипотезы к остальным частям кривой, а во-вторых, установить понятие о начале и конце прямых, производной отвечающих, или о точках пересечения парабол, уд. вес выражающих. Мы и обратимся теперь к этим сторонам предмета.

§ 65. Судя по данным Мариньяка (§ 34), равно как и по совокупности остальных лучших наблюдений (§ 51), не подлежит сомнению, что для слабейших растворов, содержащих менее 5% H^2SO^4, производная уменьшается с возрастанием процента, так что около воды ее значение больше, чем около 2% (§ 63), а потому в этой части растворов необходимо допустить свою прямую для $\frac{ds}{dp}$ или особую параболу (I). Но вся эта доля кривой так мала или ей отвечающая прямая $\frac{ds}{dp}$ так коротка, что не может быть речи, без новых особо точных данных,[1] о точной установке постоянных A и B в параболе $s = C + Ap + Bp^2$. Взяв данные для воды, для $m = 400$ и 200 (§ 51), получаем:

$$s = 9998.7 + 86.80p - 1.1458p^2,$$

но есть одно условие, показывающее, что коэффициенты этой параболы должны быть изменены. Ведь при некотором проценте x, большем чем 2.65 ($m = 200$) и меньшем чем 5.16 ($m = 100$), рассматриваемая парабола должна пересечь параболу (II) (§ 64), следовательно:

$$9998.7 + 76.80x - 1.458x^2 = 9998.7 + 71.16x + 0.2035x^2,$$

По ней наибольшая плотность не существует, например при 98% $s = 18514$. Следовательно, гиперболическая форма не выражает явления.

[1] Их-то мне и желательно прежде всего собрать по тому приему наблюдений, о котором упомянул в конце § 63.

откуда $x = 3.39$, а при нем наша парабола дает $\frac{ds}{dp} = 66.9$, а (II) при том же проценте дает $\frac{ds}{dp} = 72.5$, следовательно, в производных здесь будет разрыв, или *особая точка*. Такие особые точки, по всей вероятности, отвечают некоторым определенным соединениям. И в самом деле, близ $3^0/_0$ замечается особая точка как в кривой $\frac{p}{s - s_0}$ (§ 57), так и в данных Томсена для теплоты образования (§ 59), но ни одно из предыдущих данных не давало с такою определенностию этот состав, как теперь изучаемое, а потому считаю, если не безусловно необходимым, то весьма вероятным допустить, что место разрыва сплошности отвечает именно некоторому определенному соединению. К содержанию $3.39^0/_0$ H^2SO^4 близок состав, выражаемый формулою $H^2SO^4 150H^2O$, потому что он требует $3.50^0/_0$ H^2SO^4. Его допуская, надо так видоизменить коэффициенты (мало точные) нашей параболы, чтобы она оказалась пересекающеюся с параболою (II) при $p = 3.50^0/_0$. Это условие удовлетворяется, приняв

$$s = 9998.7 + 76.51p - 1.325p^2 \qquad \text{(I)}$$

за выражение, применимое от 0 до $3.50^0/_0$. По (II) при $p = 3.50$ величина $\frac{s - s_0}{p} = 71.87$, а потому получаем возможность узнать для (I) из данных для $m = 400$ и 200 величины параболических коэффициентов с уверенностию. В самом деле величина 71.87 должна удовлетворять параболе (I), если при $3.50^0/_0$ происходит ее пересечение со (II), следовательно, если A и B суть коэффициенты (I), то $71.87 = A + B \cdot 3.50$, но в то же время для $m = 400$ ($p = 1.34$) имеем $\frac{s - s_0}{p} = 74.85 = A + B \cdot 1.34$, а для $m = 200$ получаем $72.94 = A + B \cdot 2.65$. Вычитая из первого равенства два других, имеем: $-2.98 = B \cdot 2.16$ и $-1.07 = 0.85B$, откуда $B = -1.380$ и $B = -1.270$, среднее $B = -1.325$, а потому $A = +76.51$.

$p =$	1.34	2.65	3.50
По опыту (§ 51) $S =$	10099	10192	—
По параболе (I) $s =$	10098.8	10192.4	10250.3

Парабола (II) дает для 2.65% $s = 10188.7$, и нельзя думать, что столь согласные данные (Мариньяк 10 192, Оствальд 10 191), как имеющиеся здесь из опыта, представляли бы лишь случайное совпадение, потому что близ воды плотности определяются с большою точностию, хотя при больших уд. весах различия показаний и ошибки могут даже превосходить четыре десятитысячных уд. веса. Это особенно справедливо по отношению к растворам, содержащим более 50% H^2SO^4. Если (II) не приложима к растворам, содержащим менее 3.50%, то (I) еще менее приложима к растворам, содержащим более 3.5%, например она дает для 5.16% $s = 10358.2$ вместо 10372 по опыту и 10 371.3 по (II). Теперь станет понятным, что если бы мы пожелали одною параболою выразить всю ту сумму данных (от 0 до 45%), которую выражают две пересекающиеся параболы (I) и (II), мы бы должны были встретить уже затруднения и необходимость параболы высокого порядка, а эти затруднения и высота порядка возросли бы крайним образом, когда бы мы захотели под общую формулу подвести и ту параболу (V), которая приложима близ H^2SO^4, и те промежуточные, к отысканию которых мы теперь обратимся.

Парабола (II) $s = 9998.7 + 71.16p + 0.2035p^2$, столь совершенно отвечающая данным от 3.50 до 35.25 (§ 64), не приложима уже за пределами 50%. Так, для $p = 52.13$ она дает $s = 14261.4$, тогда как опыт (§ 51) дает s от 14 299 до 14 316. При высших p разность (II) от опыта еще более (например, при 100% $S = 19150$). Где же кончается применимость параболы (II) к действительности? Очевидно, что где-то между 35 и 52%. Этот широкий предел можно значительно сузить, руководясь теми величинами промежуточных уд. весов, которые даны в таблице § 63 и в наблюдениях Кремерса, Бино и Кольба. Так, таблица дает для 40% $s = 13167$, но Бино (§ 42) 13 164, а парабола (II) дает $s = 13171$, т. е. она и здесь оказывается применимою к данным, потому что предел погрешностей Бино не менее ± 10, а разность расчета и Бино не более 7. При 46% (таблица дает $s = 13710$),

по Бино $s = 13715$, по Кремерсу[1] 13 722, а по параболе (II) тогда $s = 13709$, следовательно, здесь есть уже возможность сомневаться в применимости параболы (II) к данным опыта, хотя есть еще близость. Следовательно, предел применимости лежит где-то выше 40% и около 46%. Но к составу этому близки: $H^2SO^4 7H^2O = 43.75\%$ и $H^2SO^4 6H^2O$, по которому $p = 47.57\%$. За неимением других критериев, я принимаю сперва этот последний определенный состав за истинную грань применимости параболы (II), а потом пробую предел 43.75%, потому что при меньших (чем 43.75%) процентах согласие с опытом, несомненно, существует, а при высоких крепостях сперва сомнительно (получается по (II) меньше, чем в опыте), а потом (выше 48%) разноречие явственно. Так, уже при 50% неприменимость (II) совершенно очевидна, потому что дает $s = 14065.4$, а по Бино 14 101, по Кремерсу 14 106, по Кольбу даже 14 095, в среднем $s = 14101$. Парабола (II) дает при $p = 43.75$ значения: $s = 13501.3$; $\frac{s - s_0}{p} = 80.06$. При $p = 47.57$ парабола (II) дает $\frac{s - s_0}{p} = 80.84$ и $s = 13844.3$. Одному из этих s должна удовлетворить следующая парабола (III), к разысканию которой мы за сим обращаемся, если справедливо, что все изменение производной $\frac{ds}{dp}$ в серной кислоте выражается рядом прямых линий, разрывы которых соответствуют определенным соединениям.

Начиная от 50% вплоть до 73%, когда $\frac{ds}{dp}$ достигает наибольшего значения, производная, очевидно, растет правильно прямолинейно, но иначе, чем в пространстве от 5 до 35%, и, следовательно, здесь, если разбираемая гипотеза справедлива, должно искать параболу (III) $s = C + Ap + Bp^2$. Разыскание трех предшествующих парабол (I, II и V) значительно облегчилось тем, что постоянное C оказалось известным и равным или

---

[1] По § 32 $c = 83.0$ или $p = 45.36\%$, $s = 13662$ при $\frac{0°}{4°}$, а так как на 1% здесь изменение уд. веса $\frac{ds}{dp} = 94$ (§ 63), то при 46% $s = 13722$.

уд. весу воды, (I) и (II), или уд. весу H^2SO^4 (V), а потому прежде всего я обратился и здесь к испытанию применимости водного значения, $C = 9998.7$. Это тем более следовало испытать, что уклон прямой $\frac{ds}{dp}$ в пространстве 50—73% лишь мало отличается от того, который наблюдается от 5 до 40%. Для испытания должно было взять прежде всего наблюдения, данные в § 51, но надо видеть ясно, что они гораздо менее совершенны, чем те наблюдения, которые послужили для вывода постоянных в параболах (I), (II) и (V), а именно, все 4 данные ($n = 20$, 30, 40, 50), сюда относящиеся, принадлежат лишь двум наблюдателям: Бино и Кремерсу, и только для $n = 20$ или $m = 5$ имеется число Мариньяка (14 299), но значительно отличающееся от чисел Бино (14 316) и Кремерса (14 308). По этой причине я присовокупляю к указанным четырем данным еще вышеприведенное наблюдение для $p = 50$, которое дает в среднем (из Бино, Кремерса и Кольба) $s = 14\,101$. Сверх того, мы имеем одно из данных (для $m = 7$ или 6), выше полученных по (II) параболе, но сперва именно следует решить, которое из них следует принять за точку пересечения парабол (II) и (III).

$p =$	50	52.13	62.02	68.53	73.13
$\frac{s - s_0}{p} =$	82.05	82.63	86.60	89.05	91.02
По формуле	81.92	82.75	86.60	89.14	90.93
Разность	+0.13	—0.12	0	—0.09	+0.09

Предпоследняя строка рассчитана по формуле

$$\frac{s - s_0}{p} = 62.44 + 0.3896p,$$

а последняя строка показывает, что наибольшее различие получается для 50%, вообще же применимость параболы и допущение $C = s_0$ не устраняются. Для 50% по формуле получается $s = 14094.7$, а по Кремерсу $s = 14\,106$, по Бино 14 101, по Кольбу

14 095, среднее 14 101, и разность расчета от этого среднего не превосходит существующих в этой области различий в наблюдениях, потому что и отдельные наблюдатели друг от друга разнятся часто более, чем на 10 десятитысячных, например, при 52.13% (§ 51). Если же найденная формула близка к действительности в пределе точности наблюдений, то из этого вытекают следующие три следствия: 1) параболическая зависимость (III) применима до 73.13%, как параболы (II) и (V) в своих областях; 2) здесь, как в (I) и (II), постоянное C отвечает воде $= s_0$, т. е. парабола (III) проходит чрез ту же начальную точку $p = 0$, $s = s_0$, чрез которую проходят параболы (I) и (II), и 3) так как для $p = 43.75$ наша последняя формула дает $\frac{s - s_0}{p} = 79.48$, а парабола (II) 80.06, для 47.57% наша последняя формула дает $\frac{s - s_0}{p} = 80.97$, а парабола (II) число очень близкое $= 80.84$, то, судя по этому, местом пересечения парабол (II) и (III) можно признать состав $H^2SO^46H^2O$, скорее чем $H^2SO^47H^2O$. Если принять, что точка пересечения парабол (II) и (III) действительно отвечает[1] составу $H^2SO^46H^2O$, то парабола (III) должна дать для 47.57% то же число $\frac{s - s_0}{p} = 80.84$, какое дает (II). Парабола вида

$$s = 9998.7 + 61.908p + 0.3980p^2 \qquad \text{(III)}$$

удовлетворяет этому условию, потому что по ней для $p = 47.57$

---

[1] Однако, есть повод думать, что парабола (II) идет только для $m = 7$ ($p = 43.75$), потому что она дает для $m = 6$ ($p = 47.57$) величину $s = 1.3844$, а наблюдения Кремерса 1.3868 (§ 33), а из чисел Бино должно вывести $s = 1.386$ (§ 42), однако числа Кольба дают величину, близкую к находимой по формуле 1.384. Вообще же в этой области данных нет большой точности, и выводы ныне поэтому не могут быть здесь столь строгими, как для области параболы (II), где согласие всех лучших наблюдателей очень значительно. Убеждение в правдивости гипотезы о прямолинейности производных может основываться именно на этих лучших наблюдениях, отвечающих параболе (II), а в области параболы (III) необходимы новые наблюдения, более точные, чем современные.

величина $\frac{s-s_0}{p}=80.84$. Остается убедиться в степени применимости этой формулы к основным данным опыта (§ 51):

$p=$	52.12	62.02	68.53	73.13
По опыту $S=$	от 14316 до 14299	15370	16102	16655
По (III) $s=$	14307.5	15369.1	16110.3	16654.5

Если здесь и замечается бо́льшая разность расчета от опыта, чем в ранее найденных параболах, то эту разность можно приписать или неточности определения места перечисления парабол (II) и (III), или недостатку уверенности в числах, при помощи которых найдены постоянные в параболе (III). Величины A и B в параболах (II) и (III), а быть может и положение точки их пересечения впоследствии изменятся, но при современной степени отчетливости определений можно допустить, что от $m=150$ до $m=6$, равно как от $m=6$ до $m=2$, уд. веса удовлетворяют условию прямолинейности производной $\frac{ds}{dp}$. Для того же, чтобы показать степень точности наблюдений, ныне имеющихся в распоряжении, достаточно указать, что для 68.53%, где вышло наибольшее различие опыта от параболы (III), числа Кольба (§ 43) дают $S=16121$, т. е. более, чем (III), а Бино и Кремерс менее, чем (III), $S=16102$.

Что касается до конечных точек параболы (III), то нижний ее конец, хотя без уверенности в точности, определен выше ($m=6$), а верхний должно принять при 73.13%, или $m=2$, потому именно, что при высших содержаниях H^2SO^4 производная уже убывает (§ 63), следовательно, здесь должно признать начало параболы (IV), которая должна сойтись с (V) и место пересечения обеих последних нельзя считать иным, как $m=1$ ($p=84.48$), если держаться того начала, что места пересечения отвечают определенным соединениям, как это мы выше принимали, для чего наведением служит то обстоятельство, что все три параболы (I), (II) и (III) проходят чрез точку $p=0$, $s=s_0$. Испытаем сперва, не проходит ли парабола (IV) чрез ту же точку. Допустив это предположение, имеем все данные для полного опреде-

ления этой параболы; а именно, три точки: 1) $p=0$, $s=9998.7$; 2) $p=73.13$, $s=16654.5$; 3) $p=84.48$, $s=17943$, а отсюда

$$s=9998.7+71.393p+0.2683p^2.$$

Такая парабола, очевидно, не приложима к делу, потому что обращена, как (II) и (III), выпуклостию к оси процентов состава, а в этой части кривая уд. веса обращена выпуклостию к оси уд. весов, как видно по диаграмме, приведенной в § 53. Иными словами, производная здесь убывает с возрастанием p (или вторая производная отрицательна), а по формуле, составленной при указанном предположении, оказывается она возрастающею. Следовательно, чрез точку воды $p=0$, $s=9998.7$ парабола (IV) не проходит. Поэтому здесь должно искать два коэффициента A и B и постоянную C в формуле $s=C+Ap+Bp^2$. Но если предполагать, что парабола (IV) проходит чрез две вышеуказанные точки (при $m=2$ и $m=1$), то останется отыскать только один коэффициент по всей совокупности данных, имеющихся в промежутке. А таблица § 51 дает здесь две величины, для $n=70$ или $p=79.22$ и для $n=90$, $p=83.05$. Таким образом, имеем: 1) $16654.5=C+A\cdot 73.13+B(73.13)^2$, 2) $17943=C+A\cdot 84.48+B(84.48)^2$. Если сперва возьмем данное для $n=70$, то имеем третье уравнение $17382=C+A\cdot 79.22+B(79.22)^2$. Из этих трех равенств определяем $B=-1.147$. Затем, взяв данное для $n=90$, имеем: $17802=C+A\cdot 83.05+B(83.05)^2$ и вместе с двумя первыми равенствами получаем: $B=-1.504$. Среднее из обоих $B=-1.3255$. Из 1) и 2) уравнений определяем C и A, следовательно, можно принять:

$$s=172.6+322.31p-1.3255p^2.$$

По способу нахождения постоянных A, B и C очевидно, что их величине нельзя приписывать точности, а так как C вышло очень малою величиною, то я решился принять ее $=0$. Тогда $\frac{s}{p}=A+Bp$. Из данных s для 73.13% и 84.48% находим $A=326.65$ и $B=-1.3525$, а тогда

$$s=326.65p-1.3525p^2. \qquad \text{(IV)}$$

Для убеждения в применимости[1] этой формулы приводим сопоставление:

$p=$	79.22	83.05	76	80	82
По §§ 51 и 63 $S=$	17382	17802	17004	17470	17697
По (IV) $s=$	17389.2	17799.7	17013.4	17476.0	17691.9

Разность расчета от опыта и здесь не превосходит возможных погрешностей. Достаточно для этого сопоставить вывод для 80%: числа Бино дают $S=17477$ (§ 42), Кремерса 17 497 (§ 33), Кольба 17 466 (§ 43). Здесь получаются разности, превосходящие отчетливость формулы (IV), и, следовательно, ею можно пользоваться в области от $m=2$ до $m=1$ с правом не меньшим, чем числами отдельных наблюдателей. За указанными же пределами эта, как и другие, парабола совершенно не отвечает действительности. Например, для 70% она дает 16 238 вместо 16 279, для 90% дает 18 443 вместо 18 359, для 100% 19 180 вместо 18 528. Последние числа показывают, что плотность H^2SO^4 была бы большею, чем мы ее имеем, если бы уд. веса так изменялись за пределом $H^2SO^4H^2O$, как они изменяются, начиная от $H^2SO^42H^2O$. А так

[1] Так как производная $\frac{ds}{dp}$, отвечающая 84.48%, по (IV) = 98.13, а по (V) = 95.83, то я думал, что здесь производные тождественны, как и уд. веса; тогда, исходя из уд. веса при $m=1$ и из $\frac{ds}{dp}$ по (V), парабола (IV) получила бы вид $s=328.957p-1.3798p^2$, что очень близко отвечает тому виду, который найден более прямым способом. Но и столь, на первый взгляд, небольшое изменение параболических коэффициентов в этой области растворов уже недопустимо (так как величины p велики), потому что тогда при $p=73.13$ получаем $s=16\,678$ вместо 16 655. Это испытание показывает, что прямые линии производных в действительности не пересекаются при тех p, при которых пересекаются параболы уд. весов. Это была одна из многих индукций, заставивших меня думать, что производные дают скачки в точках встречи парабол. Прибавлю еще, что можно было бы для постоянных в параболах (III) и (IV) принять во внимание то условие, что сжатие при $m=2$ наибольшее, но я решился сделать это допущение ввиду того, что не имею полного убеждения в том, что оно лежит именно при $m=2$ или только вблизи него. Необходимы новые точные наблюдения от 70 до 80%, а ныне приходится брать данные Бино, Кольба и Кремерса, а они разноречивы, и предпочесть одни другим было бы неосновательно.

как H^2SO^4 оказывается веществом, разлагающимся с образованием SO^3, то меньший ее уд. вес должно понимать, как признак той шаткости соединения, которая существует между SO^3 и H^2O.

Парабола (IV) в одном своем конце пересекается с параболою (III), а в другом с (V), а потому *гипотеза прямолинейных производных* $\frac{ds}{dp}$ оказалась с достаточною точностию приложимою ко всем данным от воды до нормальной кислоты H^2SO^4. Переходя же в область дымящей кислоты, мы встречаем данные мало надежные, и мы уже видели выше (§ 62), что для нее можно применять параболу

$$s = 18528 + 129\,(p - 100) + 3.9\,(p - 100)^2, \qquad \text{(VI)}$$

а потому гипотезу нашу можно считать приложимою во всей области растворов серной кислоты.

§ 66. Прежде чем вдаваться в дальнейшее рассмотрение тех следствий, которые вытекают из этого, считаю необходимым получить хотя бы первоначальное убеждение в общности того, что оказалось столь удобоприменимо для серной кислоты, т. е. испытать применимость гипотезы о прямолинейных производных $\frac{ds}{dp}$ хотя бы к растворам поваренной соли, изученным в гл. II. Если для растворов соли параболы вида $s = s_0 + Ap + Bp^2$ применимы, то следует A и B определять по дроби $\frac{s - s_0}{p}$, которая и приведена в прилагаемой таблице на основании свода наблюдений, данного в § 26 $\left[S\,\frac{20^\circ}{4^\circ}\right]$. Изменения этой дроби, равной $A + Bp$, должны при этом воспроизводить изменения производной $\frac{ds}{dp} = A + 2Bp$, только слабее выраженные:

n	p	$S\,\frac{20^\circ}{4^\circ}$	$\frac{s - s_0}{p}$	s по (II) [стр. 685] NaCl
0	0	$9983 = S_0$	—	—
0.5	1.60	10097	71.25	10096.2
1	3.15	10207	71.11	10206.9
2	6.10	10421	71.80	10420.5
4	11.50	10820	72.78	10821.1
6	16.32	11188	73.84	11189.3
8	20.64	11527	74.81	11527.8

Начиная с $n=1$ (как у H^2SO^4) вплоть до $n=10$, частные $\frac{s-s_0}{p}$, следовательно, и производные $\frac{ds}{dp}$ оказываются и здесь выражаемыми прямою линиею $\frac{s-s_0}{p}=70.409+0.2150p$, а потому

$$s=9983+70.409p+0.215p^2 \quad \text{NaCl (II)} \left(\frac{20^\circ}{4^\circ}\right).$$

Разность гипотезы от опытных данных и здесь не превосходит десятитысячных, т. е. находится в пределе погрешностей наблюдения.

Парабола NaCl весьма близка к той, которая для серной кислоты означена (II), а потому она означена NaCl (II), тем более, что для 1.6% дробь $\frac{ds}{dp}$ вышла большею, чем для 3.15%, так что, быть может, при начале растворимости здесь так же, как у серной кислоты, уд. веса следуют другой параболе (I), но недостаток подробных и точных данных препятствует возможности установить здесь это обстоятельство с уверенностию.[1] По той же причине и по разноречию данных для $n=10$ и $n=11$ я не вхожу в рассмотрение растворов, близких к насыщению. Для них, вероятно, нужна еще парабола. Во всяком случае, однако, для наибольшей массы лучших наблюдений гипотеза прямолинейности производных $\frac{ds}{dp}$ оказалась применимою в растворах поваренной соли. В следующей главе рассмотрим применимость нашей гипотезы к классическому примеру спиртовых растворов.

Не входя в более обширный ряд подобных сличений, необходимый для проверки общего значения разбираемой гипотезы, что будет делаться в следующих главах, я считаю необходимым рассмотреть, хотя в одном по возможности точном примере, влияние температуры на изменение вида парабол, определяющих удельные веса растворов серной кислоты, чтобы убедиться в том, что влияния этого рода, изменяя параболические коэффициенты, не изме-

---

[1] Данные Розетти (§ 25) дают около воды (0.5—6%) числа, изменяющиеся неправильно, а потому не могущие служить для решения вопроса.

няют существа дела. Лучшим для того примером может служить та область, к которой прилагается (II) парабола (§ 64), потому что в этой области (от $m = 150$ до $m = 6$ или от $n = 1$ до 17, или 3.5—47%) имеются полнейшие наблюдения Мариньяка (§ 34) и в ней определитель расширения весьма сильно меняется как с изменением состава, так и с переменою температуры. Для расследования возьмем те пять растворов, которые имеются у Мариньяка для этой области, а именно, $m = 10$, 15, 25, 50 и 100, и для них прежде всего сделаем сличение при 0°:

	$p =$	5.16	9.82	17.88	26.63	35.25
	$m =$	100	50	25	15	10
0° Мариньяк	$S =$	10372.1	10716.3	11337.0	12038.1	12757.5
0° По (II)	$s =$	10371.3	10717.1	11336.1	12038.0	12759.7

Для этих пяти концентраций, представляющих при 0° наилучшее согласие[1] данных опыта с параболой, разочтем уд. веса при 30° по данным Мариньяка:

30° Мариньяк $S = 10289.1$ 10601.6 11173.2 11836.4 12537.5

Так как для $\frac{30^\circ}{4^\circ}$ уд. вес воды $S_0 = 9957.7$, то находим:

$\frac{S - S_0}{p} =$ 64.22 65.57 67.98 70.55 73.19

А эти числа подходят к прямой $62.669 + 0.2971p$, дающей

64.20 65.59 67.98 70.58 73.14

А потому при $\frac{30^\circ}{4^\circ}$ в рассматриваемом пространстве

$$s = 9957.7 + 62.669p + 0.2971p^2 \ldots \text{II}\left(\frac{30^\circ}{4^\circ}\right)^2.$$

---

[1] Мариньяк (§ 19) свою погрешность в s оценивает ± 2.0.

[2] Производная при 30° будет $\frac{ds}{dp} = 62.669 + 0.5942p$, следовательно, при пределе применимости ($m = 6$) $p = 47.57$, $\frac{ds}{dp} = 90.93$. Примечательно, что при 0° и при том же p она $= 90.52$, т. е. имеет то же почти значение. При 100° она также почти та же. Только недостаток времени не позволяет мне обследовать весь этот вопрос с подробностию.

Эта парабола дает следующие уд. веса:

$p=$	5.16	9.82	17.88	26.63	35.25
II $\left(\frac{30^\circ}{4^\circ}\right)$ $s=$	10289.0	10601.8	11173.2	11837.2	12535.8
$S-s=$	+0.1	−0.2	0	−0.8	+1.7

Следовательно, при 30° параболическая зависимость приложима совершенно столь же точно к данной области растворов, как и при 0°. Для других же областей и для высших температур нет достаточно точных данных. Для указанной области я применял данные Кремерса при 100°, и параболическая зависимость (а именно, приближенно $s=9585.4+57.8p+0.34p^2$) оказалась удовлетворительною, но здесь уже нет той уверенности, какая существует для 0° и для 30°, а потому не может быть и поучительности. Но очевидно, что для этой области коэффициент A уменьшается, а B возрастает с повышением температуры.

В добавление к предшествующему заметим еще, что применимость параболической зависимости не утратится, если вместо безводного вещества мы возьмем водное или обратно. Так, например, вместо выражения в числе процентов нормальной серной кислоты H^2SO^4 можно взять безводную или одну из водных кислот, и все же уд. вес в данной области растворов будет выражаться параболическою зависимостию. Это легко сделать очевидным в примере. В H^2SO^4 содержится 81.63% SO^3. Следовательно, умножая p (проценты H^2SO^4) на 0.8163, получим процентные содержания SO^3, которые означаем p_0, а потому, если, например, $s=s_0+Ap+Bp^2$, то в то же время $s=s_0+A_0p_0+B_0p^2_0$, где $A_0=A\cdot 0.8163$ и $B_0=B(0.8163)^2=B\cdot 0.6664$. Но если так, то можно в данной области, начинающейся с p_1 и кончающейся при p_2, где применима парабола $s=C+Ap+Bp^2$, выразить состав количеством первого и второго (предельных) растворов. Тогда достигаются некоторые упрощения, но над ними, равно как и над другими следствиями, вытекающими из допущения предположения о прямолинейности производных и их разрыве при некоторых определенных соединениях, я не считаю пока полезным

долее останавливаться, пока убеждение в общности замеченных отношений не будет подтверждено многими примерами из числа хорошо и подробно исследованных растворов.

§ **67.** Теперь я постараюсь передать те основные теоретические выводы, которые представляются мне вытекающими из предшествующего рассмотрения растворов серной кислоты вообще и в частности из найденной выше прямолинейности и разорванности производных, чтобы перейти затем к заключению этой главы практическими следствиями, извлекаемыми из изучения предмета. Это потому, что наша цель двояка: содействовать развитию теории растворов, пользуясь их свойством (уд. весом), поддающимся точному измерению и анализу, и затем своим трудом я желаю доставить практике по возможности надежные табличные данные для применения уд. веса к определению состава наиболее употребимых в практике растворов, а серная кислота к числу их относится и занимает даже первоклассное положение.

Если не всякие, то громадное большинство физико-механических измеримых свойств последовательно и постепенно меняются с переменою условий и обстоятельств, например, температуры, давления, массы, расстояний и т. п. Иной характер наблюдается в явлениях химических. Здесь всего характернее скачки, переломы и пределы, почти во всех химических отношениях выступающие на первый план, что стало ясным со времени Дальтона, или познания закона кратных отношений. Растворы со своими свойствами, постепенно изменяющимися с последовательным изменением состава, представляют камень химического преткновения именно потому, что в них не признают до сих пор или не могут видеть этих переломов и скачков, химизм характеризующих, и если предел виден в насыщении, то его отсутствие в отношении таких тел, как серная кислота и вода, во всех пропорциях растворимые, устраняет на первый взгляд и последний химический признак явлений растворения. Молча признается, что в растворах всякие свойства изменяются постепенно. По этой причине я считаю особо важным перечислить здесь вновь случаи переломов и скачков, обозначенных в растворах серной кислоты,

так как этим путем, мне кажется, утверждается лучше всего понятие о химизме растворов. Но предварительно условимся отличать два рода свойств растворов: интегральные и дифференциальные. Так, сам уд. вес (s), или удельный объем $\left(\frac{1}{s}\text{ или }\frac{P}{s}\right)$, или средний объем частиц и тому подобные свойства растворов в изучаемой нами области, очевидно, относятся к числу интегральных свойств, или прямо наблюдаемых, или получаемых по расчету. Тогда как приращения уд. веса, отвечающие приращению состава, т. е. производные $\frac{ds}{dp}$ или приращения объемов при нагревании, или определители расширения, равно как и частные $\frac{n}{s-s_0}$ или $\frac{p}{s-s_0}$ и т. п. относятся к числу свойств дифференциальных, потому что в них выражается не все явление, само по себе в природе совершающееся, а только его изменение с переменою одного или разных условий. Для перехода от этих дифференциальных свойств к интегральным часто необходимо еще добавочное постоянное, как при переходе от дифференциала к интегралу. Так, например, для перехода от определителя расширения k к изменению объема или уд. веса с температурою необходимо знать или объем (обыкновенно принимают $=1$), или уд. вес при 0°. В дифференциальных свойствах скорее, чем в интегральных, можно ждать уяснения задач теории растворов, потому что свойства эти, очевидно, освобождены от некоторых усложнений, вошедших в интегральные, и вся история точных наук показывает, что постижение сущности явлений достигается обыкновенно легче при рассмотрении дифференциальных их выражений, чем интегральных, которые вытекают из первых и обыкновенно прямую задачу исследования составляют. Во всем предшествующем изложении очевидно, что дифференциальные свойства поддаются и в отношении к растворам легчайшему, чем интегральные свойства, анализу и синтезу. Так, например, изучая уд. веса, труднее уловить переломы, чем при изучении производных $\frac{ds}{dp}$, [при котором] выступают скачки, этим переломам соответствующие. Для демонстрации или примера достаточно указать, что между 60 и 80% рас-

творы серной кислоты, как надо думать по вышеизложенному представляют явление перелома или встречи двух парабол (III) и (IV), но если сопоставить вычисленные по ним уд. веса, то перегиб не заметен:

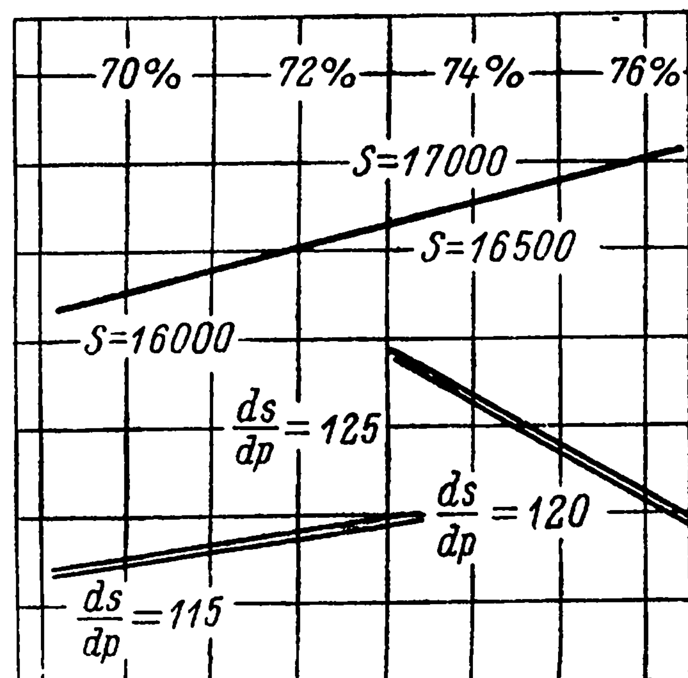
$p=$ 70	71	72	73	74	75	76
$s=$ 16283	16401	16519	16639	16765	16891	17013

а между тем в этих числах, по двум параболам разочтенным, существует перелом при 73.13%. Он сделается явным, сравнивая при тех же p величины производной $\frac{ds}{dp}$, вычисляемой по тем же параболам (III) и (IV):

$\frac{ds}{dp}=$ 117.6	118.4	119.2	120.0	126.5	123.8	121.1

Не только очевидно, что при 73—74% достигается наибольшее значение $\frac{ds}{dp}$, но и возрастание до этого maximum'a, очевидно, в три раза слишком слабее, чем падение $\frac{ds}{dp}$ после перехода чрез этот maximum. «Особая точка» состава при 73—74% здесь явно выступила. Это еще виднее, чем в числах — на диаграмме, где уд. веса даны верхнею кривою, а производные означены двойною линиею, в нижней части рисунка. Хотя кривая уд. весов состоит из двух парабол, пересекающихся при 73.13%, но она имеет вид сплошной, непрерывно изменяющейся линии, особая точка здесь исчезает, явление кажется механически простым. А в дифференциальном выражении, точнее в производной, разрыв, перемена направления, скачок, словом признаки не механические, а химические, выступают с ясностию. Но и в интегральной форме, если не разрыв, то перелом или, по крайней мере, перегиб (как в избранном выше примере) существует в тех местах, которые отвечают ясным «особым точкам» дифференциальных кривых, только в опытных данных эти особенности часто исчезают из-за существования погрешностей наблюдения, а выступают эти особые точки интегральных кривых с ясностию лишь тогда, когда происходит наиболее индивидуализированное, в химическом смысле, соединение.

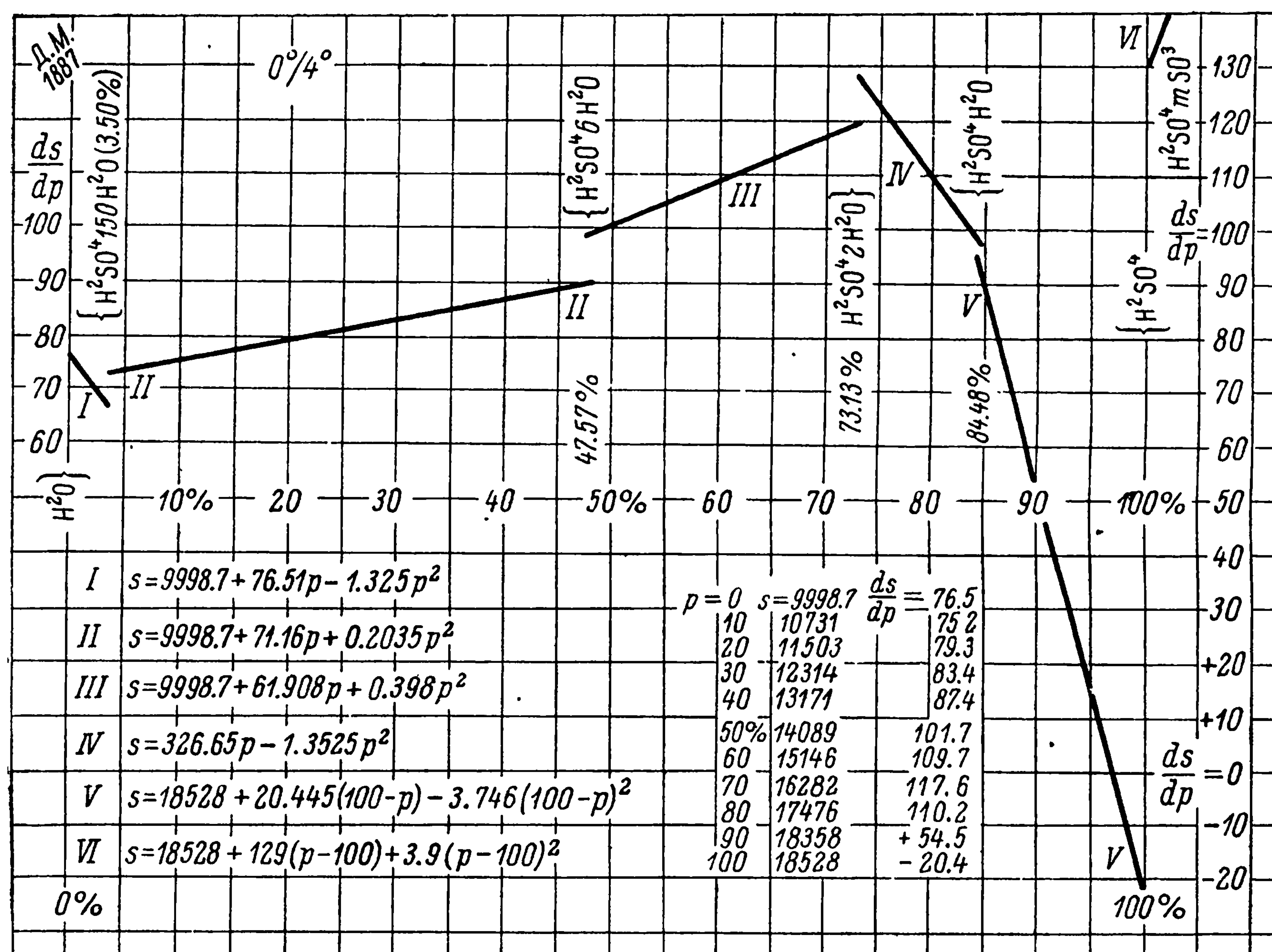
Такие соединения при растворах встречаются редко. И серная кислота представляет особо драгоценный пример именно потому, что ее образованию отвечает огромное количество выделяющегося тепла, свидетельствующее о значительной напряженности химического сродства, действующего между SO^3 и H^2O. Наиболее индивидуализовано именно соединение частиц — одна с одною — моногидрата H^2SO^4, что не надо и доказывать в химическом смысле, потому что это общеизвестно. И эта особая точка растворов выразилась отчетливейшим образом не только в дифференциальных, но и в интегральных свойствах. Достаточно взглянуть на кривые уд. весов и объемов (§ 53) или на логарифмическую кривую (§ 52), чтобы видеть, что при $p = 100$ или при H^2SO^4 происходит перелом, долженствующий выразиться в производной разрывом сплошности. То же можно сказать относительно объема 100 частиц, как видно на диаграмме и указано в § 55. В дифференциальных свойствах растворов моногидрат также выступает явственнейшим образом в виде особых точек, обыкновенно в виде переломов. Это ясно видно в величине определителя расширения k (§ 37) и в изменении (§ 57) частного $\frac{p}{s-s_0}$, где моногидрату соответствует резкий перелом. Но яснейшим выражением образования моногидрата ($p = 100$, $m = 0$) служит громадный разрыв, ему отвечающий в величине производной $\frac{ds}{dp}$. В сторону водной кислоты при H^2SO^4 производная, как выше указано, отрицательна, равна — 20.4, а в сторону дымящей кислоты $\frac{ds}{dp}$ положительна



Изменение уд. веса s растворов серной кислоты от 70 до 76% выражается верхнею сплошною линиею, которая составлена из двух парабол (III) и (IV).

Изменение производной $\frac{ds}{dp}$ выражено двумя прямыми, начерченными двойною чертою и представляющими разрыв сплошности при 73.13%.

и = 129, т. е. при H^2SO^4 разрыв достигает 149.4. Достаточно взглянуть на прилагаемую диаграмму, на которой нанесены прямолинейные производные (ординаты $\frac{ds}{dp}$), изменяющиеся с пере-



Прямолинейное изменение производных $\frac{ds}{dp}$ для растворов серной кислоты.

Пять прямых от 0 до 100% или до H^2SO^4 отвечают пяти параболам $s = C + Ap + Bp^2$. Для дымящей кислоты парабола (VI) и шестая прямолинейная производная.

менoю процентного содержания H^2SO^4 (абсциссы p), чтобы видеть, что ни в одном месте такого большого разрыва нет, как при H^2SO^4.

Но какой смысл имеет этот разрыв? Прежде всего — химический. Он и отвечает более твердо стоящему в химическом отношении определенному соединению между H^2O и SO^3. Частицы

эти, соединяясь одна с одной, дают норму, моногидрат, проявляющийся в массе нормальных производных серной кислоты SO^2X^2, здесь $X^2 = (OH)^2$. Если бы мы не знали моногидрата по этим общим химическим отношениям, мы бы должны были его признать как особый состав, как определенное соединение, не только потому, что оно составлено простейшим образом, но и потому, что ему отвечают в растворах ясные переломы и разрывы, а они и суть признаки химического воздействия, здесь наступающего. Что же касается до ближайшего разъяснения причины разрыва в химическом смысле, то прежде всего считаю необходимым высказать, что не будь ныне никакой возможности понять причину разрыва сплошности, все же его признать необходимо как ясный признак химизма, а потому если наше дальнейшее гипотетическое объяснение окажется не отвечающим истинной природе дела, это не должно колебать существа утверждаемого, а только должно заставить искать на место нашего другого, лучшего объяснения, которое будет опять сперва гипотезой, могущей превратиться в истину только по проверке ее приложимости к действительности и особенно тогда, когда гипотеза, разрыв сплошности объясняющая, даст следствия неожиданные и новые, опытом или наблюдением оправдываемые. Надобно ясно отличать *правду* действительности от *истины* умозаключения. Разрыв сплошности производной $\frac{ds}{dp}$ есть правда, в которой легко убедиться опытом, объяснение же его причины есть гипотеза, могущая стать истиною лишь после долгих новых проверок. Так, например, группировка элементов по периодам в зависимости от атомного веса есть правда, а периодический закон был сперва гипотезою, которая мало-помалу превращается в общепринятую истину только под влиянием оправдания тех неожиданных иначе следствий, которые эта гипотеза вызвала (например, поправки величины атомных весов, изменение эквивалентности многих элементов, указание свойств не открытых еще элементов и т. п.), и под впечатлением той новой точки зрения, которую открывает гипотеза и подтверждает действительность (например, периодическая законность физических

свойств элементов и их соединений, уяснение отношений кислородных и водородных соединений элементов и т. п.). Поэтому для понимания причины разрыва сплошности ничего иного дать нельзя, кроме попытки объяснения или гипотезы Ей посвящаю я следующий параграф. Но [сперва укажу на то, что убеждение в существовании разрыва производной $\frac{ds}{dp}$ при моногидрате можно получить из прямого опыта. Возьмем дымящую серную кислоту и станем прибавлять к ней столько воды, чтобы происходящий раствор заключал последовательно все целые проценты моногидрата, например, 105, 104, 103, 102, 101, 99, 98 и т. д. Будем ли при этом измерять объемы или уд. веса — все равно, разрыв около 100% станет очевидным. Для уд. весов заметна будет убыль уд. веса, пока не дойдем до моногидрата, а перейдя его, заметим от прибавки воды наступающую прибыль уд. веса. Что же касается объемов, которые можно прямо наблюдать в разделенном сосуде, то происходящее выразится в следующем виде:

$p=$	102		101		100		99		98	
$S\frac{0^\circ}{4^\circ}=$	1.8802		1.8661		1.8528		1.8545		1.8554	
x[1] $=$	0		18.6		37.6		57.0		76.8	г H^2O
Разность $=$		18.6		19.0		19.4		19.8		г H^2O
Объем $=$	1000		1017.5		1035.1		1044.6		1054.8	куб. см
Разность $=$		17.5		17.6		9.5		10.2		куб. см

Следовательно, пока не образуется моногидрата, прибавка примерно 19 куб. см воды даст увеличение объема около 17.5 куб. см., а после образования моногидрата такая же при-

[1] Чрез x обозначено число граммов воды, которое надо прибавить к литру (1000 куб. см) дымящей серной кислоты, дающей 102% моногидрата, чтобы получить раствор данного состава p. Вес литра взятой (102%) дымящей кислоты $=1880.2$ г, в нем 1565.6 г $SO^3+314.6$ г H^2O, а 1880.2 г этой кислоты дадут 1917.8 г H^2SO^4 $\left(=18802:\frac{102}{100}\right)$. Следовательно, для $p=100$ надо прибавить 37.6 г воды.

бавка воды увеличит объем только на 10 куб. см. Это и есть указатель перелома или разрыва сплошности, и подобными наблюдениями можно открывать разрывы сплошности, конечно, соблюдая условие постоянства температуры при каждом измерении объемов. Определениями подобного рода можно пользоваться для непосредственного наблюдения сжатия, происходящего при образовании растворов.

§ 68. Растворы суть жидкости. А жидкое состояние отличается не только подвижностию частей, но и одинаковостию притяжения во все стороны каждой доли жидкости, находящейся внутри ее массы, и явно особым состоянием свободной поверхности. Поверхностное состояние определяет многие явления, жидкостям свойственные, особенно же упругость паров, а внутреннее состояние жидкости, не чуждое влияния поверхностного слоя (его давления), определяет преимущественным образом плотность жидкостей. Вообразим же себе две системы или два рода частиц, например частицы воды и частицы серного ангидрида, дающие раствор, и представим, как это в примере нашем и очевидно, что эти частицы могут не только существовать отдельно, но и образовать два, даже три или более определенных соединения. Так, здесь известны: пиросерная H^2O2SO^3, моногидрат H^2OSO^3 и двугидрат $(H^2O)^2SO^3$, как самостоятельные частицы в химическом и физическом отношениях. Если же все они могут существовать самобытно, как могут быть и частицы H^2O и SO^3, то нет никакого основания, мне кажется, думать, что в подвижной и равновесной системе они не образовались и не существовали бы, притом единовременно и зависимо друг от друга. Капельно-жидкую среду нельзя представить иначе, как подобную газообразно-жидкой, т. е. в состоянии подвижного равновесия под влиянием тех условий, которые на нее действуют, а именно, под давлением не только атмосферы, среди которой она находится, но и поверхностного слоя, и под влиянием температурного состояния или запаса живой силы. А потому частицы, в эти условия поставленные, будут в постоянном друг с другом обмене. Одни соединяются в моногидрат, другие в пирокислоту, третьи в двугидрат,

останется и часть свободных, что ясно по поверхностному испарению либо ангидрида, либо воды. И те частицы ангидрида, которые в данный момент и в данном месте свободны, чрез момент и в ином месте той же массы образуют или пирокислоту, или моно-, или двугидрат. При данной массе частиц воды и ангидрида среднее количество в данный момент каждого рода частиц будет определено условиями, в которых находится масса, но если эти условия сохранятся, а относительная масса частиц воды и ангидрида изменится, переменится и количество частиц, свободных или образующих то либо другое из возможных соединений. Вообразим, что условия даны, как неизменные, и относительная масса частиц H^2O и SO^3 такова, что воды менее, чем нужно для моногидрата, но более, чем для пиросерной кислоты. Тогда частиц SO^3 свободных будет еще относительно много (оттого кислоты этого состава дымят), преобладать же будут частицы пирокислоты и моногидрата, частиц же двугидрата, а особенно воды, будет, конечно, мало, — они будут, так сказать, только случайно образовываться для того, чтобы тотчас же вступить во взаимодействие со свободными частицами ангидрида. Как теплотное, так и химическое подвижное равновесие не нарушится, пока условия и масса сохранятся. Но прибавим воды. Число свободных частиц SO^3 и пирокислоты будет уменьшаться, количество частиц моногидрата возрастет и будет преобладать по мере приближения к относительному равенству химических масс SO^3 и H^2O, возрастет, но мало, и число случайностей образования двугидрата и свободных молекул воды, потому что еще есть свободные частицы SO^3, которые с ними дадут пирокислоту и моногидрат. Пока прибывать будет вода, но состав еще не дойдет до моногидрата, главная перемена от прибавки массы воды будет, следовательно, состоять в уменьшении массы частиц пирокислоты и в увеличении массы частиц моногидрата. Такой процесс повлечет за собой известное изменение производной $\frac{ds}{dp}$. Но когда масса прибавленной воды превзойдет содержание ее в моногидрате, хотя сущность явления вся сохранится тою же (оттого интегральные свойства изменятся, но без скачка), но дело изменится

в ту сторону, что прибывать станут количества частиц двугидрата, а количество частиц моногидрата станет убывать. Частиц пирокислоты и тригидрата будет теперь также немного, как было мало прежде число частиц свободных SO^3 и H^2O. Следовательно, теперь процесс будет иным. Тогда преимущественно убывало число частиц пирокислоты, прибывало число частиц моногидрата, а теперь это последнее станет убывать, а прибывать будет преимущественно число частиц двугидрата, а такая разность повлечет за собою, конечно, иной род изменения в величине производной $\frac{ds}{dp}$. Оттого и произойдет разрыв сплошности в изменении этой производной при моногидрате. Но это же самое рассуждение будет справедливо и для всякого другого определенного соединения, могущего произойти от сродства частиц серного ангидрида и воды, а потому разрывы сплошности или переломы производной $\frac{ds}{dp}$ будут при определенных соединениях, происходящих от воды и моногидрата. Существо их появления то же, что и при моногидрате, но интенсивность, размер разрыва будут иными, меньшими. При моногидрате самое направление прямых, производные $\frac{ds}{dp}$ выражающих, переменяется, моногидрат вообще химически самобытнее, резче выражен, оттого и разрыв, ему соответствующий, наиболее ясен и велик между всеми другими.

Другой вопрос сложнее, и для ответа на него я пока не развиваю своей гипотезы;[1] спрашивается, отчего, производные прямолинейно изменяются при изменении процентного содержания частиц? Намек на сущность объяснения этого уже находится в предшествующем, но обстоятельный ответ я считаю ныне преждевременным, а потому прибавлю к предшествующему сперва несколько общих замечаний о природе образования растворов, а потом перейду к разысканию тех соединений, которые должно признать происходящими в растворах серной кислоты на основании изучения производной $\frac{ds}{dp}$.

[1] Особенно потому, что в существовании разрывов убедился над серною кислотою совершенно, а прямолинейность производных требует, по своей неожиданности, еще подтверждения над иными примерами.

Если принять вышеизложенное представление о причине разрыва сплошности производной при моногидрате или при других определенных соединениях, растворам отвечающих, то родится следующее представление о растворах. Устранив все касающееся до поверхности, ограничивающей жидкость (а изменения очень многие и совершаются именно на поверхности, таковы, например, упругость паров, капиллярность, химические изменения, контактные явления), т. е. взяв массу жидкости в определенных условиях, мы должны признать, что в отличие от газов частицы жидкостей сближены, а в отличие от твердых тел легко подвижны. Сближенные и подвижные частицы, снабженные запасом живой силы, т. е. в самостоятельном движении находящиеся, подобно тому, как планеты и солнце находятся в условиях подвижного равновесия, эти частицы не могут не подлежать постоянной изменчивости или, иными словами, должны постоянно подвергаться обменному разложению или столкновению и смене частей. Такую смену давно признали для объяснения электролиза. Части одной частицы переходят в другую, и первые заменяются от соседних. Это несомненно, особенно для частиц сложных, в пределе температур диссоциации находящихся. Оттого-то со свободной поверхности для них идет разложение — при возможности удаления частиц, могущих освобождаться. Растворы же суть, во-первых, жидкости, во-вторых в условиях температур диссоциации, следовательно, для них вышеуказанные условия подвижного равновесия и смены, мне кажется, не могут подлежать никакому сомнению. Растворение поэтому основывается на способности растворителя образовать диссоциирующую систему с растворенным телом, и раствор есть среда, в которой находится ассоциация частиц, образуемых системою растворителя и растворенного тела. Если есть условия для самой возможности существования всяких жидкостей, то понятно, что будут условия и для существования растворов или жидкостей как ассоциаций частиц, находящихся в подвижном равновесии. Оттого есть пределы растворимости. Но если возможных соединений несколько и они образованы в разных пропорциях, или растворяемые

сходны с частицами растворителя, то может быть и полная растворимость, т. е. способность во всех пропорциях образовать растворы. Газы во всех пропорциях между собою смешиваются лишь потому, что частицы их далеки друг от друга, находятся в быстром поступательном движении, и газовое состояние ограничено лишь в одну сторону, а в сторону разрежения или удаления частиц границ нет. Твердые тела смешивают свои частицы только при том или другом виде большого подобия, особенно при изоморфном сходстве. Занимая средину между газами и твердыми, жидкости дают растворы как по причине основного сходства (как у твердых изоморфных), так и без него (как газы), но лишь тогда, когда могут образоваться согласные движения разнородных частиц, раствор образующих, т. е. когда частицы способны соединяться в рыхлые, если можно так выразиться, диссоциирующие соединения, подобные соединениям с кристаллизационной водою. Такое соединение, заключая частицы того или другого вещества, дающего раствор, и подвергаясь в среде самой жидкости условиям распадения и нового образования, — такое соединение будет подчиняться сильно и явно закону действия масс, а потому в количестве и прочности своей будет вариировать при изменении температуры и состава. От образования одного или нескольких соединений зависят изменения свойств растворов, например сжатие, а от непрочности происходящих соединений зависит изменение в количестве частиц соединенных и форма или состав преобладающих сложных частиц. Если прибавить к этому еще частую возможность иного, кроме прямого присоединения, химического воздействия растворителя на растворенное тело, например двойного разложения соли с водою (ныне сомнению не подлежащего), то станет понятным, что в среде раствора должна быть *ассоциация* разнородных частиц, друг с другом химически изменяющихся,[1] сочетающихся и распа-

---

[1] Такое представление о растворах сообщено было мною в русском физико-химическом обществе (ЖРФХО, *4*, 64, 1886), а также в «Berliner Berichte» (389, 1886).

дающихся, то образующих системы, согласно движущиеся, как солнце со своими планетами и спутниками, то выделяющиеся из сферы притяжения и движущиеся, как кометообразные единицы между систем, на них падающие и от них опять выскользающие. Диффузия, как коренное свойство растворов, их природу и образование выражающее, при этом понимается простейшим образом.

Если же частицы, раствор дающие, например SO^3 и H^2O, способны давать много разных соединений, тогда сложность явлений растворений станет совершенно понятною и будет ясно, что напрасно искать простоты, проходящей чрез всю шкалу растворения. Между данными пределами свойства раствора могут выражаться весьма простою функциею от процентного содержания, но так как в других пределах будет функция иною, потому что преобладающие внутри раствора процессы и частицы будут иными, то напрасно будет искать функцию, выражающую всю сумму наблюдаемого. Оттого попытки Юра, Томсена и т. п. не приложимы к действительности. Растворы разбиты, расчленены определенными соединениями, если среди растворов они находятся. Но как пятихлористый фосфор, сам превращаясь в пар, разлагается, а в известной пропорции, не изменяя своих частиц, может оставаться в среде частиц своего продукта разложения PCl^3, так могут быть случаи образования в среде растворов таких частиц, которые к самостоятельному существованию вовсе не способны. Равно возможны и такие случаи, когда в растворах происходят лишь новые частицы одного рода, и этот случай, особо вероятный при ограниченной растворимости, в дальнейшем изложении нам, вероятно, встретится.

Выставляя гипотезу растворов и тесно связанную с нею гипотезу, объясняющую разрывы сплошности производных $\frac{ds}{dp}$, я не считаю ее ни законченною, ни за истину, а выставляю дело лишь в том виде, как оно сложилось в моем представлении при долговременном и возможно внимательном изучении растворов. В моем уме растворы не выделяются в область, чуждую атомических представлений, они входят вместе с обычными

определенными соединениями в круг тех понятий, которые господствуют ныне в учении о влиянии масс, о диссоциации и о газах, и в то же время растворы представляют для меня самый общий случай химического воздействия, определяемого сравнительно слабыми сродствами, а потому представляют плодовитейшее поле для дальнейшего успеха химических учений и достойны внимательнейшей разработки частностей. Взяв одну из них — уд. веса, как могущую подлежать относительно легко точному измерению, я не увлекаюсь мыслию над нею выработать полную теорию предмета, но желаю только доставить возможно тщательно разобранный материал, долженствующий внести свое уяснение в новую, еще мало уясненную область химических знаний. Поэтому обращаюсь, после сделанного отступления, к настоящему предмету моего исследования. Но предварительно считаю необходимым указать на то, что предлагаемая мною гипотеза растворов имеет свойство, принадлежащее не всяким из гипотез, могущих освещать понимание предмета. Некоторые из допускаемых гипотез, объясняя известное, давая даже возможность интерполировать или, в среде известного, угадывать подробности, не позволяют, однако, эксполировать в сторону неизвестного, т. е. предугадывать ненаблюденное или вне пределов существующих наблюдений. Такие гипотезы могут держаться, но уверенности убеждению они не дают, потому что в сущности покоряются факту, как эмпирические формулы, а не обладают им. Проверка гипотез другого рода возможна при помощи именно таких следствий, которые не лежат в круге наблюденного, а, однако, могут быть наблюдаемы, и если наблюдения подтвердят следствие, из гипотезы вытекающее, она укрепляется и имеет стремление переходить в теорию. Но зато гипотезы этого второго рода могут и быстро новыми наблюдениями разрушаться, если их следствия не оправдаются опытом. Впрочем, судя по многим примерам истории точных наук, даже в этом случае гипотезы второго рода оказываются полезными, потому что возбуждают новые роды исследований, чрез которые предмет приближается к полнейшему пониманию. Предложенная здесь гипотеза растворов

ров как определенных соединений, находящихся в состоянии диссоциации, относится именно к числу гипотез второго рода. Стоит эту гипотезу развить до ближайшего ее конца, и она дает следствие, доступное опыту, но до сих пор неизвестное. Действительно, если растворы A в B составляют определенные соединения $A^n B^m$, $A^r B^q$ и т. д. в состоянии диссоционного распадения, то стоит температуру понизить, и эти определенные соединения должны оказаться с определенными свойствами, подобно всяким другим соединениям, например, или будут кристаллизоваться из смеси, более A или более B содержащей, или среди этой смеси будут оставаться жидкими. Так, если верно определены соединения $H^2SO^4 2H^2O$ и $H^2SO^4 6H^2O$, они при охлаждении должны или кристаллизоваться целиком и выделяться из более крепких и слабых растворов — в твердом кристаллическом виде, или же их подмеси будут охлаждением выделяемы в твердое состояние, а они останутся жидкими. Ныне, когда средства достигать очень низких температур уже известны и могут еще усовершенствоваться, можно подвергнуть всякие растворы сильному холоду и чрез полученные результаты убедиться в правде или неверности вышеизложенной гипотезы. Когда убеждение мое в отношении к значению определенных соединений в других растворах также оправдается, как оправдалось в серной кислоте, и когда я получу возможность подвергать растворы испытанию холодом, тогда я вновь приступлю к опытам этого рода, начало же их должно видеть в том, что в 1868 г. мне уже удалось показать образование из растворов поваренной соли определенного соединения $NaCl + 10H^2O$.[1] Гутри после меня (1875) исследовал тот же предмет и назвал происходящие твердые тела *криогидратами*. Он не указал их роли и смысла в среде растворов, а потому мне придется особо обратиться к этому предмету, что я сделаю, когда получу на то возможность и когда докончу начатый разбор сведений об уд. весах растворов. В криогидратах кроется задаток проверки или опровержения вышеуказанной гипотезы.

---

[1] ЖРФХО, *1*, 9, 1869.

§ 69. Если растворы следует рассматривать с той же точки зрения, с какой и обычные определенные соединения, то в них прежде всего должно искать соединений и вообще реагирования частиц в простых, кратных отношениях. Следовательно, SO^3 и H^2O должны давать прежде всего следующие соединения: моногидрат H^2SO^4, а затем двугидрат H^4SO^5 и тригидрат H^6SO^6 в одной стороне, а в другой — пирокислоту $H^2S^2O^7$ и двупирокислоту $H^2S^3O^{10}$, потому что здесь отношения наиболее просты: 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3. Дву- и тригидрат выступают ясно, а в сторону пирокислот нет достаточно полных данных. Если бы парабола (VI) $s = 18528 + 129(p - 100) + 3.9(p - 100)^2$ была справедлива до пирокислоты $H^2S^2O^7$, то она имела бы при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ уд. вес $= 20231$, потому что для нее $p = 110.11$ (т. е. 100 частей ее дают 110.11 частей моногидрата). Этот уд. вес не заключает в себе ничего невероятного, потому что при $p = 116$ $s = 20355$ (§ 50), но так как те данные, из которых извлечены коэффициенты параболы (VI), подлежат еще сомнению, то и эксполирование их не может быть точным в численном отношении.

Двугидрат $SO^32H^2O = H^4SO^5 = SO(HO)^4$ характеризуется уд. весом растворов — по перелому в величине определителя расширения (§ 37), так как ему отвечает наибольшее значение k, также по наименьшему значению дроби $\frac{p}{s-s_0}$ (§ 57) и сверх того по разрыву, однако малому, близкому к перелому (§§ 65, 67) в величине производной $\frac{ds}{dp}$. Эта характеристика достаточно полна, чтобы признать по ней одной существование в растворах двугидрата, но известно, что он, кроме того, существует самостоятельно, отличнейшим образом кристаллизуясь,[1] и что многие соли, например $MgSO^4$ и ее аналоги, дают соответственные прочные соединения $RSO^4H^2O = RH^2SO^5$.

---

[1] При его приготовлении (§ 43) у нас получались неоднократно отлично образованные кристаллы, достигающие размером до 60 мм, совершенно прозрачные и чистые.

Тригидрат $SO^3 3H^2O = H^6SO^6 = S(OH)^6$ не только химически ожидаем как возможный, но и отличается в растворах наибольшим сжатием на 100 объемов происходящего раствора (§§ 53, 54), наибольшим развитием тепла на 100 объемов (§ 60), а также более реальным явлением наивысшего поднятия температуры при смешении H^2SO^4 с водою (§ 60); ему отвечает наибольшее значение производной $\frac{ds}{dp}$ во всем пространстве от H^2O до H^2SO^4 (§ 63) и явственный разрыв этой производной (§ 65). Кроме того, этот гидрат выясняется в других свойствах, например, Бургуа (Fremy, Encyclopédie chimique, t. II) признает существование тригидрата на основании исследования электролиза растворов серной кислоты.

Весьма достойно внимания, что тригидрат, столь явно выраженный во многих свойствах растворов, но до сих пор не уединенный в кристаллическом состоянии, не выдается вовсе в некоторых свойствах растворов, например в изменении определителя расширения (§ 37) или в величине $\frac{p}{s-s_0}$. То же должно сказать о семигидрате.

Два следующих, ближайших к воде, разрыва сплошности производной $\frac{ds}{dp}$ установлены (§ 65) менее твердо, чем все предшествующие, и, быть может, самый состав им отвечающих растворов при дальнейшем изучении предмета окажется необходимым изменить. Тем не менее два разрыва от H^2O до H^6SO^6 признать должно, судя по ходу изменений уд. веса, ныне известному. При $H^2SO^4 6H^2O$ существующий разрыв довольно значителен (§ 67) и отвечает составу, в солях встречающемуся в виде $RSO^4 6H^2O$, но состав $H^2SO^4 150H^2O$ не имеет представителей в определенных соединениях серной кислоты, хотя его или к нему близкий (m от 100 до 200) состав признать должно на основании не только того, что, начиная от воды, производная сперва нисходяща, а потом восходяща, но и потому что: 1) изменение величин $\frac{p}{s-s_0}$ ясно указывает на перемену направле-

ния именно для состава, близкого к вышеуказанному; 2) производная $\frac{ds}{dp}$ здесь достигает относительного minimum'а; 3) термохимические определения Томсена (§ 59) прямо показывают, что при образовании раствора, содержащего от $H^2SO^4 100H^2O$ до $H^2SO^4 200H^2O$, выделяется относительно наименьшее количество тепла. По формуле Томсена при смешении $H^2SO^4 99H^2O$ со $100H^2O$ следует выделиться 314 калориям, а действительно выделяется только 174. Притом в слабых растворах серной кислоты Кольрауш заметил (Wied. Ann., *26*, 206, 1885) иные отношения гальванопроводности, чем в более крепких.

Да и вообще слабые растворы, представляя очень разрозненные частицы растворенного вещества, во многих отношениях уподобляются разъединенному состоянию веществ в состоянии газов или паров, а потому обособляются чрезвычайным образом. Их близкое соотношение с газообразным состоянием веществ давно уже обратило на них внимание[1] и ныне, после превосходного исследования Вант-Гофа «Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous» (Köng. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar, *21*, № 17, 1886) — стало несомненным. Конечно, еще подлежит решению вопрос о том, как и когда совершается переход от растворов, сильно разбавленных, в особом состоянии находящихся, к обычным растворам, постепенно ли или при некотором определенном составе, но для решения этого вопроса необходимы новые, возможно точные определения, которые я и предполагаю произвести, когда буду иметь для того достаточно свободного времени.

При современном состоянии сведений среди растворов серной кислоты должно признать следующие определенные соединения:

1)	$H^2SO^4 150H^2O$	$(p=3.50)$	уд. вес	$\frac{0^\circ}{4^\circ}=10250$
2)	$H^2SO^4 6H^2O$	$(p=47.57)$	» »	» $=13844$
3)	$H^2SO^4 2H^2O$	$(p=73.13)$	» »	» $=16655$

[1] Мною высказано было подобное представление в «Журнале Русского Физико-химического общества». Заседание 2 февраля 1884 г.

4) $H^2SO^4H^2O$ ($p = 84.48$) уд. вес $\frac{0^\circ}{4^\circ} = 17943$

5) H^2SO^4 ($p = 100$) » » » $= 18528$[1]

Этим определенным соединениям отвечают разрывы прямолинейных производных $\frac{ds}{dp}$ и точки пересечения парабол, которыми выражаются промежуточные уд. веса. Убеждение в том, что действительность отвечает выводам, основанным на допущениях, лежащих в основании формул, выше предложенных, почерпается из их согласия с данными, взятыми как исходные в § 51, как видно по сличениям, сделанным в §§ 64 и 65.

§ **70.** Для практического применения представляю сличение разочтенных уд. весов с наблюденными Кольбом (§ 43), а также даются разочтенные уд. веса чрез 2%, которые легко сличить с регулированными, приведенными в § 63.

p	По Кольбу	По формуле		Разность	p	По Кольбу	По формуле		Разность
13.2	1.095	1.0973	(II)	—23	73.3	1.668	1.6676	(IV)	+ 4
39.6	1.310	1.3136	(II)	—36	73.8	1.671	1.6740	(IV)	—30
47.9	1.387	1.3877	(III)	— 7	76.8	1.708	1.7110	(IV)	—30
56.0	1.474	1.4714	(III)	+26	79.6	1.742	1.7431	(IV)	—11
65.2	1.575	1.5727	(III)	+23	83.7	1.788	1.7866	(IV)	+14
71.9	1.650	1.6508	(III)	— 8	84.4	1.795	1.7935	(IV)	+15
72.8	1.662	1.6627	(III)	— 7	92.2	1.846	1.8460	(V)	0
73.1	1.666	1.6651	(III)	+ 9	100	1.857	1.8528		+48

В последнем столбце даны разности наблюдений и расчета в десятитысячных долях уд. веса. Наибольшие различия расчета от данных Кольба отвечают параболе (II). А так как она наилучшим образом (§ 64) отвечает наблюдениям Мариньяка, Оствальда и других, то и очевидно, что причину различий должно искать в неточности наблюдений Кольба. Притом различия эти достигают около 40% 36 десятитысячных в величине уд. веса, а это показывает, что в таблице Кольба, которая основана на его наблюдениях и которою ныне пользуются очень часто

[1] Есть повод думать, что следующие соединения есть: $H^2SO^4SO^3$ $s = 20231$ (?), а затем SO^3 $s = 20084$ (?).

в практике, есть погрешности, доходящие до 0.4% или почти до полупроцента, а потому ныне необходимо и возможно дать для практики более достоверную таблицу изменения уд. веса растворов серной кислоты с изменением состава или содержания моногидрата H^2SO^4. Что касается до применимости к данным Кольба парабол (III), (IV) и (V), то очевидно, что в наблюдениях Кольба вообще мало правильности, но сумма положительных разностей все же меньше $(=+91)$ суммы отрицательных разностей $(=-152)$, средняя же арифметическая погрешность, равная ± 16 десятитысячных, показывает, что методы Кольба мало совершенны, а потому там, где требуется хотя некоторая степень уверенности в десятых долях процента, не следует пользоваться данными этого исследования. Так как среднее уклонение от лучших наблюдений в наших параболах не превосходит ± 2 десятитысячных, а эта величина отвечает только сотым долям процента, то десятые доли процента, определяемые по нашим формулам, должно считать твердо установленными, тем более, что и в основных нами принятых числах (§ 51) нельзя признать среднюю погрешность превосходящею сотые доли процентного содержания моногидрата.

В прилагаемой таблице даны уд. веса при $\frac{0°}{4°}$ (в пустоте) чрез 2% и соответственные им производные $\frac{ds}{dp}$, которые могут служить для расчета промежуточных значений. Основанием для расчета служили те шесть параболических выражений, которые даны в §§ 64 и 65. Так как средняя погрешность основных данных уд. веса (§ 51) едва ли превосходит (от 0 до 100%) ± 5 десятитысячных, то в выводе, основанном на принятых нами параболах, нельзя ждать в среднем большей погрешности, как ± 3, но для слабых растворов, содержащих менее 40%, вероятно, погрешность не превосходит ± 1, для более крепких же, быть может, достигает местами до ± 5, считая, как мы приняли, уд. вес воды при $4° = 10000$, однако же около 100% опять вероятная погрешность уменьшается и едва ли превосходит ± 2.

%	Уд. вес $\frac{0^\circ}{4^\circ}$	$\frac{ds}{dp}$	%	Уд. вес $\frac{0^\circ}{4^\circ}$	$\frac{ds}{dp}$	%	Уд. вес $\frac{0^\circ}{4^\circ}$	$\frac{ds}{dp}$
0	9999	76.5	40	13169	87.4	80	17476	110.2
2	10146	71.2	42	13344	88.3	82	17691	104.8
4	10287	72.8	44	13522	89.1	84	17895	99.4
6	10433	73.6	46	13700	89.9	86	18080	84.4
8	10581	74.4	48	13887	100.1	88	18234	69.5
10	10731	75.2	50	14089	101.7	90	18358	54.5
12	10882	76.0	52	14294	103.3	92	18452	39.5
14	11035	76.9	54	14502	104.9	94	18516	24.5
16	11189	77.7	56	14714	106.5	96	18550	+ 9.5
18	11346	78.5	58	14928	108.1	98	18554	— 5.5
20	11503	79.3	60	15146	109.7	100	18528	— 20.4
22	11663	80.1	62	15367	111.3			
24	11824	80.9	64	15591	112.9			
26	11986	81.7	66	15818	114.4			
28	12151	82.6	68	16049	116.0			
30	12317	83.4	70	16286	117.6			
32	12484	84.2	72	16519	119.2			
34	12653	85.0	74	16765	126.5			
36	12824	85.8	76	17013	121.1			
38	12996	86.6	78	17250	115.7			

Дымящая серная кислота

%	Уд. вес $\frac{0^\circ}{4^\circ}$	$\frac{ds}{dp}$
100	18528	+129.0
102	18802	144.6
104	19106	160.2
106	19442	175.8
108	19810	191.4

Не считая нужным останавливаться над способом пользования в практике приведенною таблицею[1] перехожу прямо к тем величинам изменения уд. веса с температурою, которые необходимо знать в практике, если уд. вес определен не при 0°, а при некоторой другой температуре.

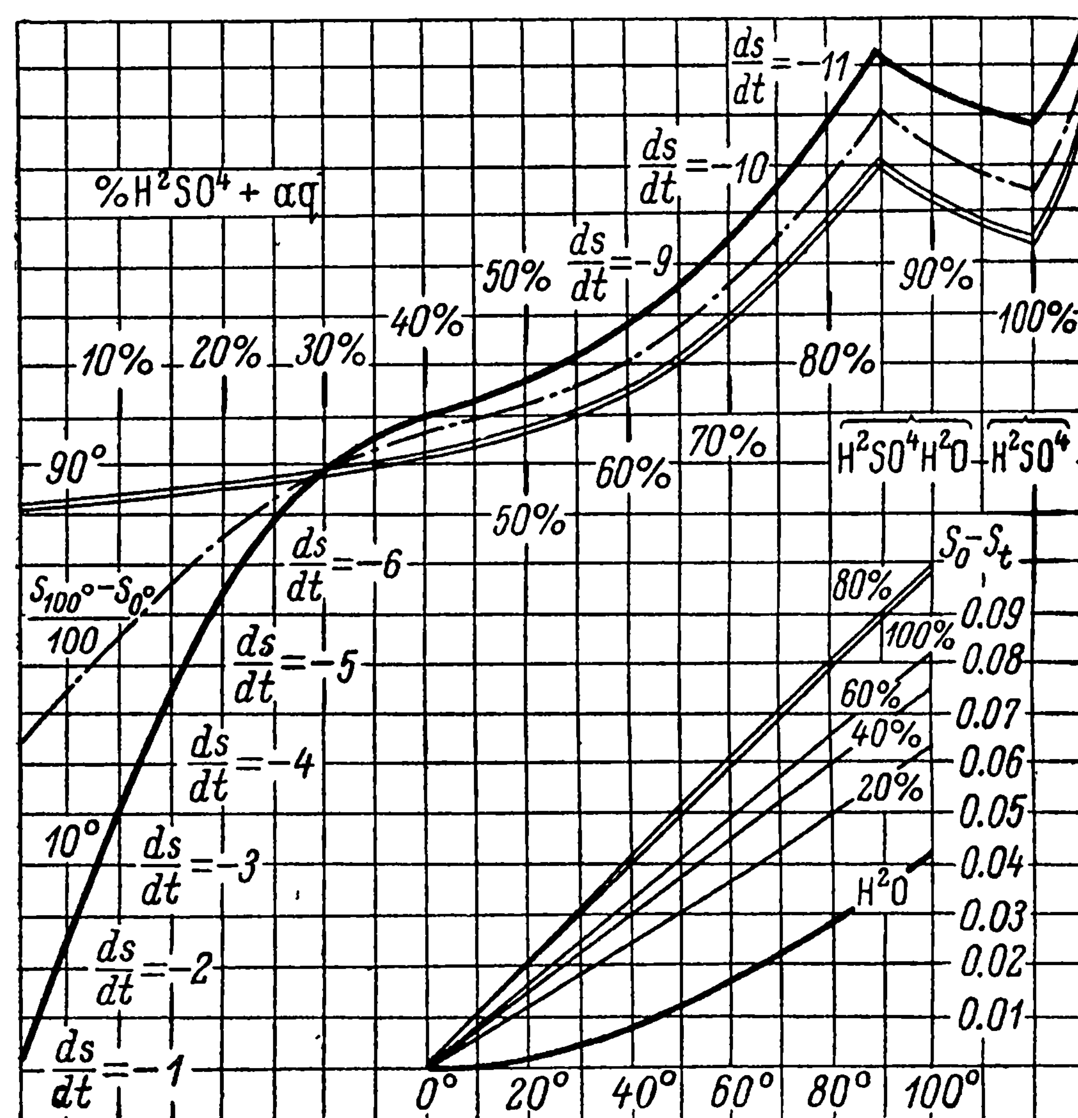
Если для данного раствора известен уд. вес при 0° или s_0 и определитель расширения при изменении температуры от 0° до t, то будут известны: 1) изменение уд. веса с температурою, т. е. $\frac{ds}{dt}$, 2) удельный вес s при t. Если определитель расширения

[1] Замечу только, что величины производных $\frac{ds}{dp}$, представляя изменение уд. веса на 1%, дают возможность по данному уд. весу определять содержание до сотых долей процента, но в сотых долях уже можно ждать погрешности против действительности даже при совершенно точном знании уд. веса.

постоянен, от 0° до t и $=k$, то $\frac{ds}{dt}=-s_0k$, а уд. вес при t или $s=s_0-s_0kt$ (§ 13). Если же определитель расширения сам изменяется с температурою по уравнению $k=a+bt+ct^2+\ldots$, где k есть определитель (не от 0° до t) при t, то при этой температуре $\frac{ds}{dt}=-s_0(a+bt+ct^2+\ldots)$, а уд. вес при t или $s=s_0(1-at-$ $-\frac{1}{2}bt^2-\frac{1}{3}ct^3\ldots)$. Следовательно, на основании таблицы § 37 легко найти уд. веса при t и их температурные производные $\frac{ds}{dt}$ для всех растворов серной кислоты. На прилагаемом чертеже [см. стр. 710] графически изображено изменение величин K или $\frac{ds}{dt}$ для температур 10 и 90° и дано (также в десятичных долях уд. веса, как выражено и $\frac{ds}{dt}$ и $\frac{ds}{dp}$, т. е. считая воду 4° = 10 000) среднее изменение уд. веса между 0 и 100° $\left(\text{под знаком } \frac{s_{100}-s_0}{100}\right)$, а снизу изображено постепенное изменение уд. веса растворов от 0 до 100° (приняв воду при 4° = 1) для $p=0$, 20, 40, 60, 80 и 100%, чтобы показать, что для сколько-либо концентрированных растворов изменение уд. веса почти пропорционально изменению температуры, т. е. выражается почти прямыми линиями.

Для практического же применения сведений об уд. весе совершенно достаточно прямых данных об уд. весах при температурах 0, 10, 20 и 30°, потому что при них приходится пользоваться ареометрами или прямо уд. весами для суждения о составе. Поэтому я привожу такую таблицу, сделав расчет чрез 10%, так как промежуточные уд. веса легко могут быть найдены с помощию таблицы предшествующего параграфа. Уд. веса (в пустоте) даны, считая воду при 4° за 10 000, и напечатаны более крупным шрифтом в столбцах соответственных температур. В промежутках между этими цифрами в горизонтальных рядах (строках) более мелким шрифтом напечатаны те средние изменения уд. веса на 1°, которыми можно пользоваться для расчета уд. весов при других, промежуточных температурах (т. е. они

близки к $\frac{ds}{dt}$). В вертикальных же рядах (столбцах) мелким шрифтом напечатаны средние величины изменения уд. веса при изменении состава на 1% (они близки к $\frac{ds}{dp}$). При обычных слу-



Изменение уд. веса с температурою при различных содержаниях (p или % отложены на абсциссах) серной кислоты. Ординатами выражены производные $\frac{ds}{dt}$ при 10 и 90°, а также средние изменения уд. веса на 1° от 0 до 100°. Внизу справа прямо даны разности уд. веса от 0° до t°.

чаях применения таблицы, когда требуется точность до $\frac{1}{10}$%, можно довольствоваться указанными средними величинами изменения уд. веса по составу и температуре, но, конечно, в тех случаях, которые требуют особой точности, должно прибегнуть к более точному расчету. Для его облегчения, я привожу от 90 до 100% уд. веса чрез 2%.

Уд. веса (в пустоте) растворов серной кислоты
(считая уд. вес воды при 4° = 10000)

Содержание моногидрата H^2SO^4	при 0°		при 10°		при 20°		[при] 30°
0%	*9998.7*		9997.4		9982.6		9957.7
	73		70		68		66
10%	*10731*	— 3.3	10698	— 3.9	10659	— 4.5	10614
	77		75		73		72
20%	*11503*	— 5.6	11447	— 5.8	11389	— 5.9	11330
	81		80		79		78
30%	*12317*	— 7.3	12244	— 7.1	12173	— 6.8	12105
	85		85		84		84
40%	*13169*	— 7.6	13093	— 7.6	13011	— 7.1	12940
	89		91		92		91
50%	*14089*	— 8.2	14007	— 8.0	13927	— 7.9	13848
	105		105		104		103
60%	*15146*	— 9.1	15055	— 8.8	14967	— 8.7	14880
	113		113		112		111
70%	*16286*	— 9.9	16187	— 9.8	16089	— 9.6	15993
	119		118		118		117
80%	*17476*	— 10.7	17369	— 10.5	17264	— 10.5	17159
	88		88		88		88
90%	*18358*	— 10.8	18250	— 10.7	18143	— 10.5	18038
	47		47		48		48
92%	*18452*	— 10.7	18345	— 10.6	18239	— 10.4	18135
	32		32		33		33
94%	*18516*	— 10.7	18409	— 10.5	18304	— 10.2	18202
	17		17		18		18
96%	*18550*	— 10.6	18444	— 10.5	18339	— 10.1	18238
	+2		+2		+3		+3
98%	*18554*	— 10.5	18449	— 10.4	18345	— 10.1	18244
	—13		—13		—12		—12
100%	*18528*	— 10.5	18423	— 10.3	18320	— 10.0	18220
	+137		+135		+134		+132
102%	*18802*	— 10.9	18693	— 10.6	18587	— 10.4	18483
	152		150		149		147
104%	*19106*	— 11.3	18993	— 10.9	18884	— 10.8	18776
	168		166		164		163
106%	*19442*	— 11.7	19325	— 11.2	19213	— 11.1	19102

Кончая главу, относящуюся к такому классическому примеру растворов, какой представляет серная кислота, я считаю необходимым заметить, что даже здесь есть еще много существенных

недостатков в опытных данных и ими объясняется невозможность войти с желаемою подробностию в некоторые частности предмета, особенно со стороны влияния температуры, отношений очень разбавленных растворов, растворов, близких к наибольшему сжатию, и дымящей серной кислоты. Мне едва ли удастся, хотя я бы и желал, восполнить остающиеся пробелы, но наибольший интерес я вижу в слабейших растворах, за которые примусь, если получу ту свободу времени, которой мне недостает. Предлагаемому ныне труду я посвящаю те досужие отрывки времени, которые у меня остаются от прямых и косвенных обязанностей. Наблюдать же в отрывки времени — нельзя. Следовало бы также ближе рассмотреть запутанный вопрос практической ареометрии, но и его я не считаю теперь возможным касаться в том виде, в каком мне хотелось бы его поставить.

Март 1887 г.

Глава IV

РАСТВОРЫ СПИРТА C^2H^6O

§ 71. Хотя по плану этого исследования водяные растворы органических веществ отнесены к его концу, но я в этой главе рассмотрю растворы обыкновенного спирта, не только потому, что это вещество по своему содержанию в растворах исключительно измеряется в практике путем определения уд. веса, служит образцовым и давним предметом изучения, но главное потому, что ни для одного другого вещества нет столь полных, взвешенных и тщательно установленных данных. Притом спирт легче воды, а потому представляет новую область растворов, над которою можно дополнить основные методы изучения растворов, чтобы затем, руководствуясь узнанным над растворами соли, серной кислоты и спирта, идти далее прямой дорогой в деле обработки данных, касающихся множества других растворов, нашему исследованию подлежащих. Сверх этого, поводом к тому, чтобы в начале исследования особо изложить результаты, относящиеся к спиртовым растворам, служит для меня то обстоятельство, что в 60-х годах я сам посвятил много времени изучению этих растворов и изложил свои результаты в особом (докторская моя диссертация) сочинении «О соединении спирта с водою» (1865 г.), а потому имею точку отправления для суждения о предмете и желаю восполнить ныне то, что 22 года тому назад мне или не желательно было излагать, или я еще не мог по тем или другим причинам, или, наконец, что было мне тогда неясно и неизвестно. Во всяком случае настоящее мое исследо-

вание есть не что иное, как продолжение прежнего, и в два десятка лет мысли, внушенные прежнею работою и ее вызвавшие, меня не оставляли и продолжали развиваться. Уверенности мысль и теперь еще не получила, окончательного суждения сказать и ныне не решусь, но откладывать свод накопившегося не смею, потому что предмет считаю имеющим живое значение в практике и теории предмета, а жизнь течет, и надо ясно видеть, что в ограниченное время не успеть самому доделать все то, что бы хотел, и следует поэтому выпускать незаконченное, чтобы облегчить иным путь к достижению — чрез познание природной правды — тех истин, которые дают возможность обладания предметом и рисуют неизвестное столь же ясно, как знакомое, ожидаемое, как настоящее. Мои не установившиеся еще суждения — не более как гипотезы и не для них одних мне желательно успеть сказать недосказанное, а для того, чтобы передать материал, давно мною собираемый, и чтобы извлечь из него по возможности несомненную правду.

История предмета изложена в указанном моем сочинении, и я могу прямо излагать результаты, достигнутые до моего исследования, затем мною самим, а потом новейшие, чтобы перейти затем к выводам, которые мне кажутся ныне возможными.

Начинать должно, конечно, с работ Гильпина 1792 г., потому что полнее их нет других и поныне. Прямые данные опыта (Phil. Trans., *82*, 1792, статья Благдена, перепечатка в томе *99*, стр. 263, 1809, и в моем сочинении «Соединение спирта с водою», стр. 11 и 12) [стр. 26—28 наст. изд.] я перечислил, во-первых, исправив уд. веса на взвешивание в воздухе, во-вторых, относя к воде при наибольшей плотности, а именно, считая воду по $4° = 10\,000$, в-третьих, приняв состав исходного спирта Гильпина за содержащий 89.10% безводного[1] спирта и, в-четвертых, вычислив температурное изменение уд. весов по формуле $S_t = S_0 + At + Bt^2$, потому что такая параболическая формула оказалась достаточною для выражения

[1] По данным Траллеса 89.20, по Гей-Люссаку 89.14, по Фоунсу 89.15, по Баумхауеру 89.11, по моим определениям (l. c.) 89.06.

Весовое количество		Безводного спирта в 100 частях по весу	Уд. вес водяного спирта, по данным Гильпина (1792 г.), в пустоте, вода 4° = 10000				Уд. вес при t в пустоте, считая воду при 4° = 10000 $S_t = S_0 + At + Bt^2$
спирта	воды		$\frac{0°}{4°}$	$\frac{10°}{4°}$	$\frac{20°}{4°}$	$\frac{30°}{4°}$	
100	0	p = **89.10**	8374.6	8291.8	8206.2	8118.0	$8374.6 - 8.14t - 0.014t^2$
100	5	**84.86**	8484.2	8401.8	8316.0	8228.0	$8484.2 - 8.15t - 0.013t^2$
100	10	**81.00**	8580.2	8497.9	8412.7	8324.6	$8580.2 - 8.10t - 0.014t^2$
100	15	**77.48**	8666.5	8583.8	8498.5	8411.1	$8666.5 - 8.16t - 0.011t^2$
100	20	**74.25**	8742.7	8661.1	8576.8	8489.6	$8742.7 - 8.02t - 0.014t^2$
100	30	**68.54**	8876.3	8796.1	8713.2	8626.7	$8796.1 - 7.87t - 0.015t^2$
100	40	**63.64**	8989.5	8910.3	8827.9	8742.6	$8989.5 - 7.78t - 0.015t^2$
100	50	**59.40**	9086.3	9008.7	8927.2	8843.3	$9086.3 - 7.60t - 0.017t^2$
100	60	**55.69**	9168.7	9092.2	9012.1	8929.0	$9168.7 - 7.48t - 0.017t^2$
100	70	**52.41**	9240.1	9164.6	9086.0	9003.8	$9240.1 - 7.39t - 0.016t^2$
100	80	**49.50**	9302.9	9228.0	9150.6	9069.8	$9302.9 - 7.35t - 0.014t^2$
100	90	**46.89**	9358.0	9283.0	9207.7	9128.2	$9358.0 - 7.27t - 0.013t^2$
100	100	**44.55**	9406.1	9333.8	9258.7	9180.2	$9406.1 - 7.08t - 0.015t^2$
90	100	**42.20**	9451.6	9381.5	9308.0	9231.2	$9451.6 - 6.84t - 0.017t^2$
80	100	**39.60**	9501.4	9433.1	9361.7	9286.7	$9501.4 - 6.67t - 0.016t^2$
70	100	**36.69**	9552.4	9487.4	9418.9	9346.1	$9552.3 - 6.30t - 0.019t^2$
60	100	**33.41**	9605.9	9544.9	9480.4	9411.5	$9605.9 - 5.88t - 0.020t^2$
50	100	**29.70**	9657.6	9604.0	9545.0	9481.1	$9657.3 - 5.10t - 0.026t^2$
40	100	**25.46**	9706.6	9662.1	9611.5	9554.9	$9706.7 - 4.15t - 0.030t^2$
30	100	**20.56**	9751.3	9719.5	9679.7	9632.1	$9751.3 - 2.78t - 0.040t^2$
20	100	**14.85**	9800.4	9782.9	9754.3	9715.8	$9800.4 - 1.23t - 0.053t^2$
15	100	**11.62**	9831.4	9820.2	9796.8	9763.3	$9831.4 - 0.57t - 0.057t^2$
10	100	**8.10**	9871.1	9865.3	9846.2	9817.1	$9871.2 + 0.01t - 0.061t^2$
5	100	**4.24**	9924.4	9922.2	9906.5	9880.1	$9924.4 + 0.40t - 0.063t^2$
0	100	**0**	9998.5	9997.3	9982.1	9956.9	$9998.8 + 0.56t - 0.067t^2$

уд. весов с точностию не менее, чем ± 2, а такую погрешность, конечно, должно подозревать в данных Гильпина. Очевидно, что эти последние сведения прямо дают определитель расширения k, потому что он $= -\frac{ds}{S_0 dt}$, следовательно, $k = -\frac{A}{S_0} - 2\frac{B}{S_0}$. Например, для смешения 100 частей исходного спирта с 40 частями воды, т. е. для раствора, содержащего 63.64% безводного спирта (везде, конечно, по весу) $S_t = 8989.5 - 7.78t - 0.015t^2$, а потому $10000k = 8.5 + 0.033t$. Применимость формул ограничивается пределом температуры от 0 до 30°, и, следовательно, здесь оправдалась (§ 38) вышеуказанная возможность для такого узкого предела температуры выражать изменение k в виде линейной зависимости от t. Даже для слабейших растворов и для самой воды в пределах погрешности ± 2 достаточно точно выражать $S_t = S_0 + At + Bt^2$. Коэффициент B оказывается для крепких растворов мало изменчивым, но ощутительно влияющим на величину уд. веса. Для удобства сравнений и вывода все другие исследования, где дано изменение уд. веса с температурою, приведены к той же форме.

§ 72. Хотя Гей-Люссак не публиковал подлинных своих наблюдений, относящихся к смешению спирта с водою, а они известны только по его таблицам, назначенным для практики, но не подлежит сомнению, что он при 15° производил прямые наблюдения, отнес уд. вес к воде при 15°, поправку при взвешивании в воздухе не делал, и исходом для него служили данные, публикованные его сотрудником Коллардо в «Comptes rendus» (*53*, 925, 1861). Уд. вес исходного (100%) спирта Гей-Люссака, равный при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ 0.7947, судя по моим исследованиям (Соединение спирта с водою, 1865), содержит 99.8% спирта. Гей-Люссак дает объемные проценты v, и если бы его стопроцентный спирт был безводным, то объемному проценту v отвечал бы весовой процент $p' = \frac{v \cdot 0.7947}{d}$, где d есть плотность данного раствора при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$, но так как стопроцентный спирт Гей-Люссака содержит только 99.8% безводного, то предшествующее число должно

умножить на 0.998, чтобы получить истинное процентное содержание безводного спирта; $p = p' \cdot 0.998$. Так составлена прилагаемая таблица. Уд. веса S даны, считая вес воды при 4° за 10 000

v	$d\frac{15°}{15°}$	p	$S\frac{15°}{4°}$	(p')	v	$d\frac{15°}{15°}$	p	$S\frac{15°}{4°}$	(p')
6	0.9916	4.80	9908	(4.81)	63	0.9073	55.08	9066	(55.19)
13	0.9833	10.49	9825	(10.51)	68	0.8956	60.22	8950	(60.34)
18	0.9782	14.59	9774	(14.62)	72	0.8857	64.48	8851	(64.61)
25	0.9711	20.42	9703	(20.46)	77	0.8726	69.99	8720	(70.13)
30	0.9657	24.64	9649	(24.69)	81	0.8617	74.56	8611	(74.71)
36	0.9581	29.80	9573	(29.86)	85	0.8502	79.29	8497	(79.45)
42	0.9491	35.17	9483	(35.17)	90	0.8346	85.53	8341	(85.70)
47	0.9404	39.64	9397	(39.72)	93	0.8242	89.49	8237	(89.67)
53	0.9289	45.25	9282	(45.34)	97	0.8086	95.14	8082	(95.33)
58	0.9185	50.08	9178	(50.18)	100	0.7947	99.80	7943	(100 %)

При окончательном сличении (§ 78) я взял не истинные, вероятные (p), а те проценты, которые прямо вытекают из данных Гей-Люссака, а потому все его уд. веса немного более истинных, которые можно извлечь из его определений. Так поступил я и в других исследованиях, чтобы не давать преобладающего значения своим собственным исследованиям, при помощи которых находим истинное содержание того безводного спирта, который ныне признать должно. Однако в этих случаях я считал невозможным вводить в общее вероятное среднее уд. веса наиболее крепких растворов, как заведомо уже неверных. Так, данные Гей-Люссака взяты только до 90% (Баумхауера до 95%). Конечно, такой прием возможен только в тех случаях, как у Гей-Люссака и Баумхауера, когда безводный спирт исследователя близок к действительности и вводимые погрешности содержания впадают в погрешности, еще возможные в определениях уд. веса. Если средняя разность p от p' равна 0.1%, то среднее изменение удельного веса, этому содержанию отвечающее, не более 2 десятитысячных, а такую погрешность ждать в уд. весе возможно даже у такого первоклассного исследователя, как Гей-Люссак, особенно при массе необходимых определений.

Из дальнейших исследований того же предмета должно взять во внимание отличные и полные исследования Фоунса (Phil. Trans., *1*, 25, 1847) и Дринкуотера (Phil. Mag., *32*, 125, 1848), потому особенно, что они имели под руками несомненно безводный спирт. Данные этих ученых для плотностей d относятся к 60° Ф и к воде той же температуры, на взвешивание в воздухе не исправлены, а потому приводим их теперь в неисправленном виде, а при сводке (§ 78) поправляем, относя к $\frac{15°}{4°}$ и пустоте. Данные Фоунса суть:

$p=0$	$d=10000$	$p=52$	$d=9135$
2	9965	54	9090
4	9930	56	9047
6	9898	58	9001
8	9869	60	8956
10	9841	62	8908
12	9815	64	8863
14	9789	66	8816
16	9766	68	8769
18	9741	70	8721
20	9716	72	8672
22	9691	74	8625
24	9665	76	8581
26	9638	78	8533
28	9609	80	8483
30	9578	82	8434
32	9544	84	8382
34	9511	86	8331
36	9470	88	8279
38	9434	90	8228
40	9396	92	8172
42	9356	94	8118
44	9314	96	8061
46	9270	98	8001
48	9228	100	7938
50	9184		

Данные Дринкуотера:

$p=0$	$d=10000.0$	$p=4$	$d=9928.3$	$p=9$	$d=9852.7$
0.5	9990.5	5	9912.1	10	9838.9
1	9981.3	6	9896.3	49	9203.6
2	9962.9	7	9881.3	49.5	9193.0
3	9945.4	8	9866.8	100	7938.1 [1]

В 1860 г. Баумхауер и Ван Морзель произвели обширное исследование (Mémoire sur la densité, la dilatation etc. de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau. Amsterdam 1860), из которого я считаю необходимым взять только сведения о среднем из двух рядов наблюдений уд. веса (в пустоте) растворов при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, не приводя данных о расширении (соединения спирта с водою, стр. 26) [стр. 51 наст. изд.]:

$p=100$	$S\frac{15^\circ}{4^\circ}=7941.1$	$p=39.23$	$S\frac{15^\circ}{4^\circ}=9401.8$
93.75	8123.6	34.48	9491.9
87.66	8287.3	29.86	9571.2
81.73	8439.6	25.27	9638.3
76.06	8577.9	20.86	9695.4
70.32	8712.1	16.49	9748.2
64.83	8842.8	12.25	9800.6
59.47	8965.8	8.07	9856.4
54.24	9085.2	3.99	9919.3
49.11	9199.5	0	9997.3
44.12	9306.1		

Привожу сверх того вывод из данных Баумхауера, введя поправку на безводный спирт, а именно, умножая все p предшествующей таблицы на 0.9986:

$p=95$	$S\frac{15^\circ}{4^\circ}=8085$	$p=75$	$S\frac{15^\circ}{4^\circ}=8601$
90	8222	70	8717
85	8353	65	8838
80	8479	60	8952

[1] А именно от 7938.36 до 7937.98.

$p=55$	$S\frac{15^\circ}{4^\circ}=9066$	$p=25$	$S\frac{15^\circ}{4^\circ}=9641$
50	9178	20	9706
45	9287	15	9766
40	9386	10	9830
35	9481	5	9902
30	9568	0	9991

В своде же данных (§ 78) взяты уд. веса, соответствующие тем процентам, которые дает сам исследователь, но только до 95%, потому что уд. вес безводного спирта ныне, несомненно, нельзя уже признать имеющим тот уд. вес ($\frac{15^\circ}{4^\circ}=7941$), какой получен Баумхауером.

§ **73.** Из моих исследований, описанных в вышеуказанном сочинении 1865 г., я беру все те, которые относятся к растворам, содержащим более 30% безводного спирта, и к пределам температур не меньшим, чем от 0 до 30°. В немногих только случаях (Соединение спирта с водою, стр. 86) [стр. 160 наст. изд.] я привел в своем отчете данные для температур ниже 0°, а между тем для большинства растворов у меня есть (как упомянуто на стр. 4) [стр. 11 наст. изд.] данные для температур около —5° и —15°. Я их тогда не публиковал, потому что, во-первых, не во всех случаях делал эти наблюдения, а во-вторых, считал степень точности этих данных меньшею, чем от 0 до +30°. Ныне я и эти наблюдения принял во внимание, что и указано в виде предела применимости выведенных формул (первый столбец). Так как проба показала, как и у Гильпина (§ 71), что уд. веса достаточно точно выражаются равенством

$$S_t=S_0-At-Bt^2,$$

то я все свои данные перечислил в этом отношении и в прилагаемой таблице даются прямо величины: S_0 $\left(\text{уд. вес при } \frac{0^\circ}{4^\circ}\right)$, A и B, пределы температур, к которым приложимы эти постоянные, и процентное содержание спирта. Чтобы судить об удовлетворительности таких формул, возьму два примера. Для безводного

спирта (Соединение спирта с водою, стр. 80) [стр. 150 наст. изд.] $S_t = 8062.5 — 8.34t — 0.003t^2$:

	—15°	0°	+15°	30°
По опыту	8187.3	8062.5	7936.7	7809.6
По формуле	8186.9	8062.5	7936.7	7809.6

Для спирта, содержащего 42.003% безводного $S_t = 9456.3 — 6.80t — 0.018t^2$:

По опыту	9553.7	9456.3	9349.8	9236.0
По формуле	9554.3	9456.3	9350.3	9236.1

Различие расчета от действительности нигде не превосходит ± 1.8, а для температур от 0 до 20° обыкновенно менее ±0.5, а потому формулы выражают действительность наблюдений и могут применяться как прямые данные наблюдений, в которых для температур 0 и 15° едва ли где-либо погрешность превосходит ± 1.5, а для низших и высших температур, вероятно, нигде не превышает ± 3.0. Среднюю вероятную погрешность своих определений при 0 и 15° я считаю ± 1, а для остальных температур ±2.

% безводного спирта p	Предельные температуры		Уд. вес при t, относя к воде 4° (= 10000), в пустоте, по определению Менделеева	«Соединение спирта с водою» (стр.) [стр. наст. изд.]
35.01	0°	+30°	$9578.2 — 5.91t — 0.022t^2$	(105) [191]
40.00[1]	—14	+30	$9493.4 — 5.62t — 0.018t^2$	(83—87) [156—163]
42.00	—16	+32	$9456.4 — 6.80t — 0.018t^2$	(86—87) [160—163]
45.00[2]	—14	+30	$9397.7 — 7.14t — 0.014t^2$	(83, 84, 87) [156—158, 163]
50.30	—16	+38	$9287.7 — 7.41t — 0.016t^2$	(87) [163]
53.90	0	+30	$9209.5 — 7.60t — 0.012t^2$	(87) [163]
54.64	—12	+30	$9192.9 — 7.63t — 0.011t^2$	(104) [190]

[1] Когда исследованные спирты имели близкую концентрацию, тогда я интерполированием приводил данные к одной промежуточной концентрации. Так, данные для 40% получены из наблюдений (стр. 83) [стр. 156 наст. изд.] для 39.890 и 40.137%.

[2] Хотя от 45 до 50.3% у меня имеются данные еще для четырех концентраций (стр. 84) [стр. 157—159 наст. изд.], но для них не было определений при —15°, и они не вносят чего-либо нового для вывода, а потому я их, как и много других своих данных, здесь не привожу.

% безводного спирта p	Предельные температуры		Уд. вес при t, относя к воде 4°(10000), в пустоте, по определению Менделеева	«Соединение спирта с водою» (стр.) [стр. наст. изд.]
59.73	0	+30	$9080.4 - 7.95t - 0.006t^2$	(103) [189]
64.90	—15	+30	$8961.7 - 7.96t - 0.009t^2$	(103) [189]
69.87	0	+30	$8844.9 - 7.95t - 0.012t^2$	(103) [188]
74.93	0	+30	$8726.1 - 8.09t - 0.011t^2$	(102) [187]
80.12	—12	+30	$8600.5 - 8.06t - 0.015t^2$	(101) [186]
85.00	—16	+36	$8478.8 - 8.07t - 0.015t^2$	(98) [181]
90.00	0	+30	$8349.7 - 8.14t - 0.014t^2$	(98) [180]
95.01	—15	+30	$8211.5 - 8.13t - 0.017t^2$	(97) [180]
99.04	0	+29	$8092.3 - 8.34t - 0.003t^2$	(97) [179]
100.00	—16	+30	$8062.5 - 8.34t - 0.003t^2$	(80) [150]

Эта таблица не только выражает совокупность моих определений, но и дает сравнительно легкую возможность чрез интерполирование по частям найти уд. веса и их температурные изменения при определенных процентных содержаниях безводного спирта. После интерполирования я регулировал коэффициенты A и B $(S_t = S_0 - At - Bt^2)$, но уд. вес S_0 оставил не регулированным:

$p = 35\%$	$S_t = 9578.4 - 5.90t - 0.022t^2$	$S\frac{15°}{4°} = 9485.0$
40	$9493.4 - 6.58t - 0.018t^2$	9390.7
45	$9397.7 - 7.12t - 0.016t^2$	9287.3
50	$9294.1 - 7.43t - 0.013t^2$	9179.7
55	$9185.0 - 7.66t - 0.011t^2$	9067.6
60	$9074.3 - 7.94t - 0.009t^2$	8953.2
65	$8959.4 - 7.96t - 0.009t^2$	8838.0
70	$8841.8 - 7.97t - 0.011t^2$	8719.8
75	$8724.4 - 8.01t - 0.014t^2$	8601.1
80	$8603.5 - 8.05t - 0.015t^2$	8479.4
85	$8478.8 - 8.07t - 0.016t^2$	8354.2
90	$8349.7 - 8.12t - 0.014t^2$	8224.8
95	$8211.8 - 8.15t - 0.011t^2$	8087.1
100	$8062.5 - 8.34t - 0.005t^2$	7936.3

В последнем столбце приведены уд. веса при 15°[1] для того, чтобы служить для свода общих сведений об изменении S по p,

[1] Сличая этот вывод для $\frac{15°}{4°}$ с тем, который сделан был в 1865 г. (Соединение спирта с водою, стр. 108) [стр. 198 наст. изд.], видно, что различия

потому что большинство данных именно сосредоточивается около 15°. К этому своду всех наблюдений я перейду, сообщив новейшие сведения, касающиеся спиртовых растворов.

Из данных для спиртов, содержащих менее 35%, у меня есть (Соединение спирта с водою, 105) [стр. 191—192 наст. изд.] только отрывочные наблюдения, для 29.897, 24.973 и 10.035% около 15°. На основании данных Гильпина об изменении уд. веса от температуры и от перемены содержания спирта эти данные приведены к температуре $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ и к целым крупным процентам (стр. 108) [стр. 198 наст. изд.], и для свода я беру два данных:

$$p = 30\%\ S\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9570.2 \quad \text{и} \quad p = 25\%\ S\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9644.5.$$

§ 74. В 1866 г. в отчетах Баварской академии (Sitzber. bayer. Akad., *2*, 327, 1866) явилось обширное исследование Рекнагеля над расширением восьми спиртовых растворов определенного уд. веса, в широких пределах температур, а именно от —40 до +46°. Результат выражен самим автором в форме равенств, показывающих изменение объемов. Температуры в этих равенствах приняты по воздушному термометру, но автор особо указал способ перевода к показаниям ртутного термометра,[1] а потому мы делаем затем этот перевод, так как все другие исследования отнесены к температурам по ртутному термометру. Сам Рекнагель определил среднюю погрешность своих данных равною ±1.28, если объем при 0° = 10 000, как мы приняли. Вероятная погрешность ± 0.84. Поэтому лишь десятитысячные доли объема и уд.

ограничиваются такими величинами, которые находятся в пределе не только возможных в опыте погрешностей, но даже для большинства чисел в пределе неизбежных погрешностей всякого расчета.

[1] Чтобы перейти к показаниям ртутного термометра, следует сделать в объемах следующую поправку:

t от	—25	до	—15°,	при	уд.	весе	от	0.8	до	0.96	поправка	объема	+1
»	+10	»	+20	»	»	»	»	0.8	»	0.97	»	»	—1
»	+30	»	+40	»	»	»	»	0.95	»	0.98	»	»	—1
»	+30	»	+40	»	»	»	»	0.8	»	0.95	»	»	—2

веса можно считать твердо установленными. Следовательно, погрешность здесь примерно такова же, как в определениях Фоунса, Дринкуотера и в моих определениях уд. веса. Состав своих спиртов Рекнагель не определял, а дал уд. их веса при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ (в пустоте), что дает возможность установить состав с достаточною степенью точности. v_0, или объем при 0°, мы приняли $= 10\,000$:

$S\frac{0^\circ}{4^\circ}$

1) 0.8098 $\begin{cases} v_t = v_0 + 10.33t + 0.0145t^2 \text{ (от } -38 \text{ до } +27^\circ), \\ \quad = v_0 + 10.12t + 0.0220t^2 \text{ (от } +27 \text{ до } +46^\circ); \end{cases}$

2) 0.8527 $\begin{cases} v_t = v_0 + 9.71t + 0.0177t^2 \text{ (от } -38 \text{ до } 0^\circ), \\ \quad = v_0 + 9.71t + 0.0177t^2 + 0.0000825t^3 \text{ (от 0 до } +46^\circ); \end{cases}$

3) 0.8762 $\begin{cases} v_t = v_0 + 9.28t + 0.0187t^2 \text{ (от } -38 \text{ до } 0^\circ), \\ \quad = v_0 + 9.28t + 0.0192t^2 + 0.0000430t^3 \text{ (от 0 до } +46^\circ); \end{cases}$

4) 0.9061 $\begin{cases} v_t = v_0 + 8.65t + 0.0183t^2 \text{ (от } -38 \text{ до } 0^\circ), \\ \quad = v_0 + 8.65t + 0.0183t^2 + 0.0000500t^3 \text{ (от 0 до } +46^\circ); \end{cases}$

5) 0.9099 $\begin{cases} v_t = v_0 + 8.54t + 0.0180t^2 \text{ (от } -38 \text{ до } 0^\circ), \\ \quad = v_0 + 8.54t + 0.0200t^2 + 0.0000360t^3 \text{ (от 0 до } +46^\circ); \end{cases}$

6) 0.9440 $\begin{cases} v_t = v_0 + 7.45t + 0.0168t^2 + 0.0000400t^3 \text{ (от } -38 \text{ до } 46^\circ), \\ \quad = v_0 + 7.45t + 0.9185t^2 + 0.0000730t^3 \text{ (от 0 до } +39^\circ); \end{cases}$

7) 0.9603 $v_t = v_0 + 6.24t + 0.0218t^2 + 0.0000424t^3 \text{ (от} -38 \text{ до } +46^\circ);$

8) 0.9710 $\begin{cases} v_t = v_0 + 3.85t + 0.0297t^2 + 0.0001250t^3 \text{ (от} -23 \text{ до } +18^\circ), \\ \quad = v_0 + 2.93t + 0.1079t^2 - 0.00118t^3 \text{ (от } +18 \text{ до } +39^\circ). \end{cases}$

Чтобы сделать эти данные сличимыми с другими, я поступил следующим образом. Для каждого раствора вычислены были по предшествующей таблице: 1) уд. вес при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, чтобы по нему узнать содержание безводного спирта, руководясь твердо установленными определениями; 2) объемы при —30,—10, +10 и +30°, и они поправлены согласно указанию автора для приведения к ртутному термометру; 3) на основании этих данных и $S\frac{0^\circ}{4^\circ}$ разочтены уд. веса при четырех указанных темпера-

турах, принимая уд. вес воды при $4° = 10\,000$, и 4) по этим уд. весам найдены коэффициенты A и B в формуле $S_t = S_0 - At - Bt^2$, причем взят был уд. вес S_0 при 0°, тот самый, который дан Рекнагелем. Так составлена нижеприведенная таблица, очевидно, могущая служить не для нахождения отношения между составом и плотностию, а только для нахождения температурных изменений уд. веса, выраженных в A и B. Чтобы показать степень применимости к делу такого расчета, беру оба крайние из исследованных спиртов и над ними покажу весь расчет в подробности.

По предшествующей таблице находим ($v_0 = 10\,000$):

$S \frac{0°}{4°}$	+15°	−30°	−10°	+10°	+30°
8098	$v = 10158.2$	9703.1	9898.2	10104.8	10323.4
9710	10064.2	9907.9[1]	9965.3	10041.6	10153.1

После приведения к ртутному термометру:

8098	$v = 10157$	9704	9898	10104	10321
9710	10064	9908	9965	10041	10152

Поэтому уд. вес при указанных температурах:

8098	$S = 7973$	8345	8181	8015	7846
9710	9648	9800	9744	9670	9565

Первый уд. вес отвечает содержанию 98.83% безводного спирта, а так как расширение мало меняется с составом, то достаточно принять $p = 98.8\%$. А второй спирт, по совокупности известных данных, содержит 24.6% безводного спирта по весу.

Уд. веса эти мы выражаем так:

1) $p = 98.8\%$ $\quad S_t = 8098 - 8.31t - 0.003t^2$

8) $\quad$ 24.6 $\quad = 9710 - 3.81t - 0.031t^2$

[1] Хотя для этого (одного) спирта у Рекнагеля наблюдения идут только до −23°, но, экстраполируя его формулу, мы, конечно, не делаем погрешности, если затем применяем результат до −15°.

Для убеждения в достаточности этих формул по ним находим уд. вес:

	p	—30°	—10°	+10°	+30°
98.8%	$S=$	8344.6	8180.8	8014.6	7846.0
24.6		9796.4	9745.0	9668.8	9567.8

Разность этих чисел от вычисляемых по Рекнагелю вообще очень малая, при температурах, близких к обыкновенным, находится в пределе возможных погрешностей, а для растворов, содержащих более 40%, совершенно почти исчезает. Подобным же образом находим:

2) 83.2% $S_t = 8527 - 8.235t - 0.0078t^2$
3) 73.5 $= 8762 - 8.066t - 0.0089t^2$
4) 60.5 $= 9061 - 7.785t - 0.0095t^2$
5) 58.8 $= 9099 - 7.730t - 0.0100t^2$
6) 42.8 $= 9440 - 7.035t - 0.0112t^2$
7) 33.6 $= 9603 - 5.985t - 0.0172t^2$

Из этих данных чрез интерполирование и регулирование находим следующие значения коэффициентов A и B в формуле $S_t = S_0 - At - Bt^2$.

p	A	B	p	A	B	p	A	B	p	A	B
25%	4.05	0.030	45%	7.21	0.011	65%	7.92	0.009	85%	8.25	0.007
30	5.42	0.022	50	7.47	0.010	70	8.00	0.009	90	8.30	0.006
35	6.20	0.016	55	7.65	0.010	75	8.09	0.008	95	8.31	0.004
40	6.80	0.012	60	7.79	0.010	80	8.18	0.008	100	8.32	0.002

Чтобы иметь по возможности полный материал сравнимых данных, я здесь в такой же таблице даю чрез интерполирование и регулирование найденные коэффициенты A и B по данным Гильпина (§ 71):

p	A	B	p	A	B	p	A	B	p	A	B
0%	—0.56	0.067	25%	4.11	0.031	50%	7.38	0.015	75%	8.03	0.014
5	—0.31	0.064	30	5.20	0.024	55	7.44	0,016	80	8.09	0.013
10	+0.29	0.059	35	6.09	0.019	60	7.60	0.016	85	8.12	0.012
15	1.00	0.052	40	6.66	0.016	65	7.79	0.016	90	8.15	0.011
20	2.68	0.042	45	7.11	0.014	70	7.92	0.015			

Сличая коэффициенты A, определенные из данных Рекнагеля, Гильпина и моих, видим очень большую близость, особенно около 30, 50 и 70%. Те небольшие различия, которые существуют для 60 и 90%, не играют большой роли. Гораздо более различий в величинах B. Но так как у Гильпина и у меня предел температур у́же, чем у Рекнагеля, то данным этого последнего в отношении B должно придать больший вес, как это и делаю я при своде сведений о расширении. Теперь замечу, что те различия в расширении, которые существуют между выводами из данных трех указанных наблюдателей, вообще по своему размеру незначительны, особенно для обыкновенных температур, как видно из следующего сопоставления, где даны значения $At+Bt^2$ для 20° и для тех процентных содержаний спирта, которые находятся в исследованиях всех трех наблюдателей:

$p=$		35%	50%	60%	70%	80%	90%
Гильпин	1792	129	154	158	164	167	167
Менделеев	1865	127	154	162	164	167	168
Рекнагель	1866	130	153	160	164	167	168

Приведенные величины показывают, на сколько десятитысячных уд. вес при 20° отличается от уд. веса при 0°. Следовательно, все существующие различия показаний о расширении ограничиваются величинами, впадающими в пределы погрешностей наблюдения уд. весов. А потому можно считать, что сведения о расширении растворов спирта ныне установлены с достаточною точностию, какой недостает еще для других растворов.

§ 75. Дюпре и Педж в 1869 г., публикуя (Phil. Trans, 159) свои исследования свойств спиртовых растворов,[1] дали также таблицу изменения удельных весов (в пустоте), отнесенных к воде при наибольшей плотности. В четырех первых столбцах содержатся прямые данные авторов, а в двух последних вывод, сделанный мною, а именно: уд. вес при $\frac{15°}{4°}$ и $\frac{ds}{dt}$ также при 15°.

[1] Ряд свойств, наблюденных Дюпре и Педжем, выражен в прилагаемой таблице, к рассмотрению выводов из которой я ныне не считаю возможным обратиться:

Эти выводы дают легкую возможность сличить данные Дюпре и Педжа с другими. Так, например, в величине уд. веса $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ можно видеть большое согласие с моими определениями (§ 73).

% спирта по весу	Уд. вес в пустоте при $\frac{10^\circ}{4^\circ}$	$\frac{15.5^\circ}{4^\circ}$	$\frac{20^\circ}{4^\circ}$	Уд. вес при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Изменение уд. веса $\frac{ds}{dt}$ при 15°
10	9839.6	9829.8	9818.9	9830.8	—2.07
20	9726.1	9705.4	9686.6	9707.4	—3.95
30	9599.5	9566.6	9539.2	9569.6	—6.03
40	9425.3	9385.4	9352.0	9389.1	—7.33
45	9326.2	9284.6	9249.6	9288.4	—7.66
50	9218.5	9174.5	9139.0	9178.5	—7.95
59.77	8999.4	8954.5	8917.9	8958.6 [1]	—8.15
69.70	8769.5	8721.9	8684.4	8726.2	—8.51
79.81	8527.1	8479.7	8441.0	8484.0	—8.61
89.89	8271.2	8224.0	8185.1	8228.3	—8.61
100	7979.2	7931.7	7893.2	7936.0	—8.60

p	Теплоемкость	На 1000 г раствора выделяется единиц тепла	Температура кипения при 744 мм	Поднятие в капиллярной трубке	Сжимаемость при давлении атмосферы [50]
0	1.0000	—	99.40°	1000	0.00004774
10	1.0358	5337	90.98	691.7	4351
20	1.0436	8791	86.50	564.3	3911
30	1.0260	9596	84.01	481.9	3902
40	0.9680	8973	82.52	453.0	4347
45	0.9419	7762	81.99	437.4	4608
50	0.9063	7117	81.33	429.3	4878
60	0.8433	5452	80.47	423.0	564
70	0.7844	3764	79.61	417.6	617
80	0.7169	2495	78.84	412.9	696
90	0.6576	1540	78.01	405.4	796
100	0.6043	—	77.89	392.1	9349
при $t=$	13—60°	16—18°		16°	9—11°

Сжимаемость для 59.77, 69.70, 79.81, 89.89% переведена мною чрез интерполирование к 60, 70, 80 и 90%.

[1] При своде (§ 78) данных это и три следующих числа приведены к целым процентам (к 60, 70, 80 и 90%) на основании совокупности данных о $\frac{ds}{dp}$.

Производная $\frac{ds}{dt}$ при 15° также довольно близка к находимой по данным другим исследователей. Например, для 50% по Гильпину $\frac{ds}{dt} = 7.83$, по Менделееву 7.81, по Рекнагелю 7.77, по Дюпре и Педжу 7.95; для 80% Гильпин 8.48, Менделеев 8.50, Рекнагель 8.42, Дюпре и Педж 8.61. Однако во всех случаях, как здесь, у Дюпре и Педжа получились для производной $\frac{ds}{dt}$ числа, немногим большие, чем у других исследователей, что, по всей вероятности, зависит от того, что при определении уд. веса при разных температурах или в термометре, или в коэффициентах расширения сосудов была какая-либо постоянная погрешность.

§ 76. Розетти, занимаясь исследованием слабых растворов, по отношению к температуре их наибольшей плотности t_m (и начала образования кристаллов льда), сделал в 1870 г. определения и для растворов спирта. Он нашел, что при содержании до 2% (по весу) спирта температура наибольшей плотности очень мало изменяется, т. е. остается почти такою же, как у воды, а при большем содержании спирта она быстро возрастает:

$p =$	0.955	5.85	7.80	9.75	14.625%
$t_m =$	+4.15°	3.17°	+1.82°	—0.19°	—8.48°

Эту зависимость можно, по выводу автора, выразить равенством $t_m = 4.12° + 0.295p - 0.076p^2$, которое, действительно, дает числа, очень близкие к опыту. Оно показывает, что около 2% (тогда $t_m = +4.4°$) достигается наибольшее повышение температуры t_m, а затем она быстро падает. По равенству Розетти следует, что при 5% $t_m = +3.70°$, при 10% $t_m = -0.53°$, при 15% $t_m = -10.10°$. Этими числами мы можем для нашей цели воспользоваться в том отношении, что, выражая $S_t = S_0 - At - Bt^2$, мы, очевидно, должны иметь при t_m равенство: $A = -2Bt_m$. Следовательно, при 5% $A = -7.40B$, при 10% $A = +1.06B$, при 15% $A = +20.2B$. Из данных же Гильпина (§ 71) мы вывели (§ 74) величины A и B и по этому выводу при 5% $A = -4.84B$, при 10% $A = +4.92B$, при 15% $A = +19.23B$. Если тождества отно-

шений не получается, то близость очевидна, и она подтверждает в значительной мере справедливость вывода, сделанного выше из определений Гильпина. Достаточно указать на то, что для $15^0/_0$ мы вывели по Гильпину $S_t = S_0 - 1.00t - 0.052t^2$; а отсюда наибольшая плотность $15^0/_0$-го раствора достигнется при t_m, определяемом из равенства: $0 = 1.00 - 0.104t_m$, откуда $t_m = -9.62°$, а по формуле Розетти $t_m = -10.10°$. Разность 0.5° имеет тем меньшее значение, что даже для воды Розетти принимает, вместо общепринятой $t_m = -4.0°$, температуру 4.12°. Для $5^0/_0$ по выводу из Гильпина $t_m = -2.4°$, по Розетти —4.8°. Здесь разность значительнее, но я не решаюсь исправлять данных Гильпина по выводу Розетти, а только желаю указать на тот род точных новых исследований, который должен уяснить и эту сторону предмета впоследствии. Замечу еще, что, судя по данным Рекнагеля, для $25^0/_0$ температура наибольшей плотности должна лежать около —67.5°, т. е. ниже предела температур его наблюдений, а, судя по данным Розетти, при содержании $14.4^0/_0$ температура наибольшей плотности (—7.35°) совпадает с температурою начала образования льда. Эта последняя при первом прибавлении спирта до $10^0/_0$, как и в других случаях, понижается пропорционально количественному содержанию спирта в растворе.

Исследования Розетти показывают, что способ ($S_t = S_0 - At - Bt^2$), избранный нами для выражения влияния температуры на плотность растворов, при современном состоянии сведений об этом предмете, оказывается удовлетворительным даже для слабых растворов, а потому в дальнейшей части своей работы я стану держаться этого способа, облегчающего все расчеты и прямо связанного с теми понятиями о расширении жидкостей, которые изложены в первых главах. Если $S_t = S_0 - At - Bt^2$, то очевидно, что $\frac{ds}{dt} = -A - 2Bt$, а определитель расширения $k = \frac{A}{S_0} + 2\frac{Bt}{S_0}$.

Не останавливаясь над некоторыми более или менее полными новейшими определениями плотности или расширений спиртовых растворов, сделанными по поводу исследования других свойств

этих растворов,[1] я считаю необходимым дать отчет об одном недавнем систематическом исследовании этого предмета, сделанном в Америке для дополнения сведений об алькоолометрии.

§ 77. В американском фармацевтическом журнале (редактор Сквибб) 1884 г.[2] Сквиббы поместили отчет об обширном исследовании над безводным спиртом и его водными растворами. Безводный спирт они приготовили обычным способом (настаивая над обожженною известью, при взбалтывании), и его уд. вес оказался таким же почти, как у их предшественников. Судя по описанию приемов для определения уд. весов, они относятся к воде при 4° (мы принимаем ее опять не за 1, а за 10 000), но не исправлены по отношению к взвешиванию в воздухе. Поэтому, перепечатав в первых столбцах прямые данные наблюдений Сквиббов, я в трех последних столбцах привожу те величины $S\,\frac{15^\circ}{4^\circ}$

---

[1] Таковы, например, исследования Траубе, помещенные в «Berliner Berichte» (880, 1886). Траубе, изучая внутреннее трение растворов, определял их состав и плотность и дал следующие уд. веса (неизвестно, приведены ли к пустоте, но прямо указано, что отнесены к воде при 4°):

$p =$	10	20	30	40	44	46	48%
$S\,\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	9822	9690	9544	9355	9270	9227	9173
$Z_{20} =$	85.9	121.8	149.3	161.6	161.9	160.5	159.8
$p =$	50	60	70	80	90	99.6%	
$S\,\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	9143	8913	8666	8424	8174	7906	
$Z_{20} =$	160.0	148.0	130.8	111.9	90.3	69.3	

В последней строке (Z_{20}) дана вязкость раствора при 20°, считая вязкость воды при 0° = 100. Для воды при 20° $Z = 56.7$, когда коэффициент внутреннего трения $\mu = 0.0103$ (при 0° = 0.0182). Вероятно, Траубе при определении состава исходил из своего крепчайшего (99.6%) спирта. Его данные для уд. веса хотя недалеки от истины, но не могут быть считаемы за точные, сравнительно с массою других, которыми ныне можно располагать.

[2] Оригинал этого исследования по обязательности авторов имеется у нас в руках, и из него извлечены числа и сведения. В «Chemical News» (*51*) и в рефератах «Berliner Berichte» (103, 1885) помещен отчет о работе гг. Сквиббов.

(в пустоте) $\frac{ds}{dt}$ и $\frac{ds}{dp}$, которые из них можно извлечь для прямой цели сличения с данными других наблюдателей. Сличение это показывает, что американские исследователи получили данные, совершенно согласные с выводом, который можно сделать по работам их предшественников. Например, для безводного спирта при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Дринкуотер 7937.9, Фоунс 7938, Менделеев 7936.3, Дюпре и Педж 7936.0, Сквибб 7935.1; для 60% Фоунс 8953, Менделеев 8953.2, Дюпре и Педж 8953.3, Сквибб 8953.6. Для 15° $\frac{ds}{dt}$ при 100%: Сквибб — 8.38, Дюпре и Педж — 8.60, Рекнагель — 8.38, Менделеев — 8.49. Другими словами: исследования Сквибба, не изменяя ни в чем существенные результаты прежних наблюдателей, внесли новый материал для вывода возможно правдивых сведений об изменении уд. веса растворов спирта и должны быть приняты во внимание вместе с другими достовернейшими данными.

Весовой процент спирта	Уд. вес в воздухе, относя к воде 4°			Уд. вес в пустоте $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Изменение S на 1° при 15° $\frac{ds}{dt}$	Изменение S на 1% при 15° $\frac{ds}{dp}$
	4°	15°	25°			
100	8025.7	7932.6	7849.6	7935.1	—8.38	—31.2
99	8057.9	7964.5	7880.6	7966.9	—8.44	—30.8
98	8087.5	7994.3	7908.9	7996.7	—8.51	—30.1
96	8146.7	8053.3	7970.2	8055.6	—8.40	—29.2
92	8259.3	8165.8	8082.3	8168.0	—8.42	—27.3
88	8364.9	8272.8	8188.6	8274.8	—8.39	—26.0
84	8468.1	8374.7	8290.9	8376.6	—8.43	—25.2
80	8568.3	8475.0	8391.5	8476.8	—8.40	—24.6
76	8665.5	8571.8	8489.2	8573.5	—8.38	—24.0
72	8760.0	8667.8	8585.0	8669.3	—8.35	—23.8
68	8851.6	8763.1	8680.1	8764.6	—8.18	—24.1
64	8947.9	8860.1	8778.6	8861.5	—8.09	—23.7
60	9040.1	8952.4	8871.9	8953.6	—8.07	—22.7
56	9129.7	9042.7	8964.0	9043.9	—7.90	—22.5
52	9217.7	9132.4	9054.9	9133.5	—7.78	—22.3
48	9304.5	9220.6	9144.1	9221.6	—7.65	—21.6
44	9387.5	9305.6	9231.3	9306.4	—7.46	—20.9
40	9465.5	9387.5	9316.8	9388.2	—7.12	

Этими исследованиями кончается запас известных мне наиболее достоверных сведений об уд. весе растворов спирта. Обработку или свод этих данных мы располагаем засим в следующем порядке: сперва сличаем уд. веса при 15°, так как к этой температуре относится большинство наблюдений, потом сличим величины $\frac{ds}{dt}$ при 15°, затем исследуем всё изменение уд. веса с температурою и, наконец, сделаем выводы в виде таблиц, пригодных для практического применения.

§ 78. Так как из данных Гильпина (§ 71) уже сделан вывод ($S_t = S_0 - At - Bt^2$) относительно измерения S по t, то были сперва определены уд. веса при 15° ($= S_0 - A \cdot 15 - B \cdot 225$), а потом их интерполированием по процентному составу (p) найдены уд. веса для целых процентов чрез 5%; наконец, полученные уд. веса регулированы (§ 62). Результат в таблице дан только в десятитысячных долях уд. веса, потому что и в этих долях, несомненно, у Гильпина имеется погрешность. В следующем столбце даны уд. веса, таким же способом найденные из данных Гей-Люссака (§ 72). Числам этих двух наблюдателей при выводе среднего нельзя было придать одинакового «веса» с другими наблюдениями потому уже, что безводного спирта под руками этих исследователей не было. Отступления от предварительного среднего у Гильпина, однако, в три раза меньше[1], чем у Гей-Люссака, а потому если вес последнего обозначить чрез единицу, то вес данных Гильпина надо принять = 3. По отношению к данным Баумхауера должно заметить, что вес его данных средний между предшествующими. Степень точности данных Фоунса, судя по уклонениям от предварительно выведенных величин уд. веса, по крайней мере, в два раза превосходит точность Гей-Люссака, а у Дринкуотера[2] еще в два раза меньше средняя погрешность,

---

[1] Надо не забыть, что данные Гей-Люссака не исправлены в отношении крепости его исходного спирта, как у Гильпина.

[2] Данные Фоунса и Дринкуотера (§ 72) исправлены 1) на пустоту, 2) на воду к 4° и 3) на $t = 15°$.

хотя число данных мало. Еще менее размер уклонений от среднего представляют данные Дюпре и Педжа и мои данные для уд. веса. А числа Сквиббов представляют, судя по средним уклонениям от среднего вывода, почти такой же вес, как данные Фоунса. По этой причине, выводя средние вероятные из совокупности данных, я умножил показания каждого исследователя на вышеупомянутые целые[1] числа («вес» наблюдений) и делил получаемую сумму на сумму весов. Хотя таким образом в среднем результате получились числа наиболее вероятные, но и в них должна существовать некоторая погрешность и притом в одних данных бо́льшая, чем в других. Так, например, для 15% из новейших исследователей, изменяющих уд. веса прежних, нет ни одного определения, а потому, вероятно, ему свойствен немного иной истинный уд. вес, чем дает среднее (9768). Но все же общая средняя погрешность вывода, судя по большому согласию данных, вероятно, много менее ± 2, хотя в отдельных числах может быть погрешность, бо́льшая этой. Судить об ней можно только по отступлению от истинного закона, управляющего изменением уд. веса с процентом состава. А такой закон еще надо открыть. Для этой-то цели, выводя вероятные средние уд. веса, я определил затем по вышеуказанному способу (§ 63) значения производной $\frac{ds}{dp}$. Они даны в последнем столбце таблицы [стр. 735].

Для определения производных около 0 и 100% взяты подробные данные Дринкуотера (§ 72), Сквибба и мои (Соединение спирта с водою, стр. 99 и 101) [стр. 182 и 186 наст. изд.]. Данные Дринкуотера для слабейших спиртов по приведении к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ и после поправки на взвешивание в воздухе отлично выражаются параболою $S\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9991.6 - 19.036p + 0.302p^2$, значение которой нигде не отличается от

[1] Средний вес наблюдений данного исследователя определен мною только приближенно, и полученные числа округлены в целые числа. Ныне я считаю необходимым изменить цифры веса, но не делаю этих изменений в уверенности, что только с открытием полного общего закона можно будет дать точные цифры.

Удельный вес S водяных растворов спирта при 15°, считая воду при 4° за 10 000, в пустоте, по весовому проценту p

p	1792 г., Англия, Гильпин	1824 г., Франция, Гей-Люссак	1847 г., Англия, Фоунс	1848 г., Англия, Дринкуотер	1860 г., Голландия, Баумхауер	1865 г., Менделеев	1869 г., Англия, Дюпре и Педж	1884 г., Америка, Сквибб	Среднее по «весу»	$\frac{ds}{dp}$[1]
0%	Уд. вес воды $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ по § 12 принят								**9991.6**	19.04
5	9904	9905	9906	9904.0	9902	—	—	—	**9904.1**	16.02
10	9831	9832	9834	9831.0	9830	—	9830.8	—	**9831.2**	13.13
15	9768	9769	9771	—	9766	—	—	—	**9768.4**	12.12
20	9708	9708	9710	—	9707	—	9707.4	—	**9707.9**	12.20
25	9644	9645	9646	—	9642	9644.5	—	—	**9644.3**	13.63
30	9570	9571	9573	—	9569	9570.2	9569.6	—	**9570.2**	16.00
35	9483	9486	9486	—	9483	9485.0	—	—	**9484.5**	18.14
40	9389	9392	9391	—	9388	9390.7	9389.1	9388.2	**9389.6**	19.71
45	9288	9289	9288	—	9289	9287.3	9288.4	9285.4	**9287.8**	21.13
50	9177	9182	9180	9178.8	9180	9179.7	9178.5	9178.0	**9179.0**	22.12
55	9068	9070	9065	—	9068	9067.6	—	9066.4	**9067.4**	22.54
60	8954	8958	8953	—	8955	8953.2	8953.4	8953.6	**8953.8**	22.85
65	8839	8843	8837	—	8840	8838.0	—	8837.8	**8838.6**	23.47
70	8721	8723	8719	—	8719	8719.8	8719.1	8716.8	**8719.5**	23.73
75	8602	8606	8601	—	8603	8601.1	—	8597.6	**8601.4**	23.90
80	8480	8484	8482	—	8481	8479.4	8479.3	8476.8	**8479.8**	24.64
85	8356	8359	8355	—	8356	8354.2	—	8351.4	**8354.8**	25.40
90	—	—	8227	—	8225	8224.8	8225.4	8222.7	**8225.0**	26.65
95	—	—	8089	—	—	8087.1	—	8084.4	**8086.9**	28.68
100	—	—	7938	7937.9	—	7936.3	7936.0	7935.1	**7936.6**	31.24

[1] Производная $\frac{ds}{dp}$ для растворов спирта при всех p отрицательна.

наблюдения более чем на 0.3, погрешность же определений, конечно, не менее этой величины:

%	По опыту	По формуле	%	По опыту	По формуле
0	9991.6	9991.6	5	9904.0	9904.0
0.5	9982.1	9982.2	6	9888.2	9888.3
1	9973.0	9972.9	7	9873.4	9873.1
2	9954.6	9954.7	8	9858.9	9858.6
3	9937.1	9937.2	9	9844.9	9844.7
4	9920.1	9920.3	10	9831.0	9831.4

По этой формуле производная $\frac{ds}{dp}$ при $0\% = -19.04$,[1] при $5\% = -16.02$. Большое согласие полученных по формуле уд. весов с данными Дринкуотера дают ручательство за справедливость вывода, если не вообще, то, по крайней мере, по отношению к производной. Данные каждого отдельного исследователя могут, однако, заключать систематические погрешности, которые в производной могут уменьшаться, а потому хотя отдельные наблюдения не дают полного ручательства в истине, если удовлетворяют эмпирическому выражению, они могут, однако, служить к приближенному выводу о производной. Но, обращаясь затем к рассмотрению изменения производной, мы будем иметь случай сличить вывод из Дринкуотера с результатом всей совокупности современных сведений.

Из данных Сквиббов (§ 77) для 88—100%, считая несомненным уд. вес безводного спирта, выводится следующая параболическая зависимость: $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 7935.1 + 31.2\,(100 - p) - 0.25\,(100 - p)^2$. Она удовлетворяет степени точности данных, как видно из сличения:

$p =$	88	92	96	98	99
По Сквиббу	8274.8	8168.0	8055.6	7996.7	7966.8
По формуле	8273.5	8168.7	8055.9	7995.5	7966.1

[1] Формула, данная на стр. 118 [стр. 213 наст. изд.] моего сочинения «О соединении спирта с водою» 1865 г., дает при $p = 0$ величину производной —19.02.

А из формулы этой следует, что производная $\frac{ds}{dp}$ при $100\% = 31.20$, при $95\% = 28.70$.

В моем исследовании (О соединении спирта с водою, 1865) уже рассмотрен вопрос о производной от 100 до 85% и (на стр. 100) [стр. 184 наст. изд.] дано выражение ее для $\frac{15^\circ}{4^\circ}$:

$$\frac{ds}{dp} = 31.2785 - 0.592(100-p) + 0.014568(100-p)^2 - \\ - 0.00010967(100-p)^3.$$

Из этого выражения следует, что $\frac{ds}{dp}$ при $100\% = 31.28$, при $95\% = 28.67$. Эти величины настолько близки к вышевыведенным, что, принимая средние, мы можем надеяться избежать крупной погрешности. Эти средние и внесены в последний столбец таблицы. Сходство результата, полученного для производной $\frac{ds}{dp}$ из исследований моих и Сквиббов, подтверждает сделанное выше замечание, потому что в области крепчайших спиртов уд. веса Сквиббов постоянно ниже моих, но различие наших показаний исчезает в производных. Однако я считаю необходимым высказать ясно, что близ безводного спирта величина производной сильно зависит от того уд. веса, который именно для него будет принят, тогда как производная промежуточных растворов зависит от совокупности полученных результатов, так как находится из разности уд. веса более и менее крепких растворов, а потому согласие полученных величин особенно важно в отношении к 95%-му спирту. Если предположим, что причиною хотя малого, но все же ощутимого различия в уд. весе безводного спирта Сквиббов, моего и других исследователей служит некоторая подмесь (воды или продуктов изменения спирта), то ее влияние на производную исчезнет уже при разбавлении водою, хотя разности в уд. весах и сохранятся в том порядке, в каком были при безводном спирте. Так, все уд. веса крепких спиртов, как и безводного спирта, у Сквиббов вышли меньше, чем у Дюпре или у меня, а эти — меньше, чем у Гей-Люссака или Фоунса.

По отношению к способу нахождения производных $\frac{ds}{dp}$ от 10 до 90% считаю необходимым заметить, что третьи разности (§ 63) вышли вообще очень малыми, а потому они скорее зависят от неизбежных погрешностей опыта, чем от существа дела. Поэтому, с другой стороны, становится вероятною возможность, как и в серной кислоте, выразить зависимость S от p параболическими функциями второго порядка, для которых третьи разности $=0$. А так как вторые разности при различных концентрациях оказались различными по величине и даже по знаку ($+$ или —), то следовало ждать и здесь, как в серной кислоте, нескольких парабол, своею совокупностию выражающих изменение уд. веса с переменою процентного состава. Но если допустить для спирта, как для H^2SO^4, несколько парабол и прямолинейность производных, пересекающихся ли между собою или разорванных, то в местах разрыва или пересечения, очевидно, определение производных по нашему способу (§ 67) будет сопряжено с большими погрешностями, потому что способ этот предполагает сплошность функции.[1] Притом необходимо заметить, что производные, находимые из разностей (конечных), будут содержать двойную погрешность отдельных чисел; так, если в отдельных числах S есть погрешность ± 2, то в их разности может погрешность доходить до ± 4. Эти соображения необходимо иметь в виду, приступая к дальнейшему расследованию предмета.

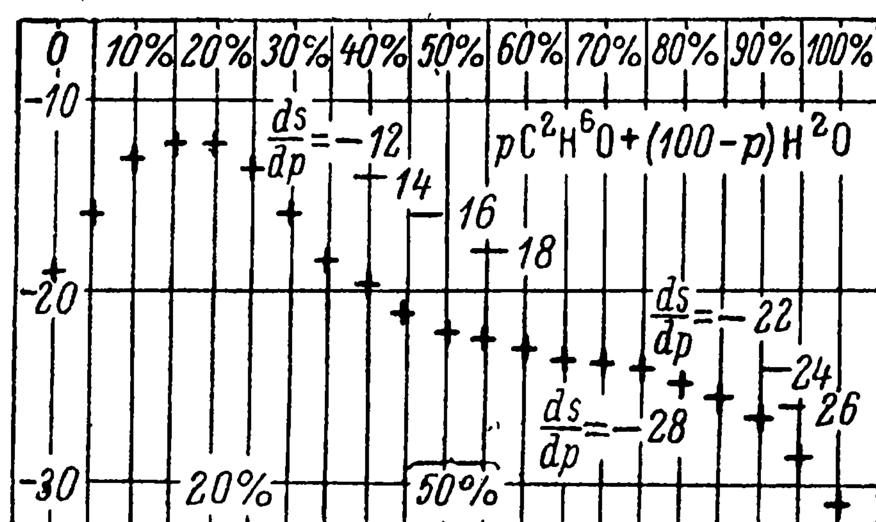
Степень точности величин производных $\frac{ds}{dp}$ не только там, где переменяется направление их изменения, но даже и в других местах вообще не велика, т. е. в десятых долях (если для воды $s=10000$ при 4°) производной $\frac{ds}{dp}$ уже будет погрешность, если в уд. весах средняя погрешность около ± 2. Представим, что при p уд. вес определен с погрешностию $+2$, а при $p+5$ с погрешностию -2, тогда в разности, деленной на разность p, бу-

[1] Например, 98%-я серная кислота 18 554, 102%-я 18 802, и можно было бы думать, что при 100% $\frac{ds}{dp}$ близка к 62.0, а здесь разрыв и $\frac{ds}{dp} = -21$ и 129.

дет погрешность ± 0.8, а следовательно, такою может быть даже при благоприятнейших условиях погрешность и $\frac{ds}{dp}$. В местах же перелома или разрыва погрешность может быть еще большею. И только тогда, когда находится явная зависимость S от p легко иметь производную со значительною степенью точности. По этой причине и могло получиться вышеуказанное согласие вывода производных (для 95 и 100%). А потому, хотя рассмотрение производных значительно облегчает изучение изменения уд. весов, нельзя для вывода законности или точного выражения опираться на величины производных, а необходимо иметь дело с самими уд. весами: как исходные данные для вывода численных отношений дифференциальные свойства мало удобны (ошибка опыта в них может накопляться), необходимо брать свойства интегральные (§ 67), но для уразумения предмета выгоднее всего обращаться именно к дифференциальным свойствам.

§ 79. Таблица предшествующего параграфа дает легкую возможность повторить над растворами спирта все те испытания, которые мы производили над растворами серной кислоты. Над некоторыми сторонами предмета, например, касающимися до объемов, я не остановлюсь, а перейду прямо к рассмотрению производной $\frac{ds}{dp}$, которая для растворов серной кислоты оказалась в пределе точности наблюдений состоящею из ряда прямых линий, разорванных при определенных соединениях в растворах, узнаваемых даже помимо данных о производных. Спрашивается: возможно ли применить к спиртовым растворам ту же гипотезу о прямолинейности производных и разорванности их при определенных соединениях? Вопрос тем более деликатен, что сродство спирта к воде, конечно, несравненно слабее, чем у серной кислоты, и хотя точность сведений об уд. весе больше, но величина изменений производной $\frac{ds}{dp}$ несравненно меньше, чем в серной кислоте. Там $\frac{ds}{dp}$ изменялось от $+120$ до -20, здесь же все изменение производной от -12 до -32. Эта малость изменения производной определяется, конечно, меньшим сродством, здесь

действующим, а незначительность абсолютной величины производной зависит от того, что по уд. весу спирт сравнительно мало отличается от воды. Следовательно, здесь нельзя ждать ни крупных разрывов, ни быстрых или крупных перемен направления производной, видимых у серной кислоты. Сверх того, ни одно соединение спирта с водою до сих пор не известно в самостоятельном существовании, даже производные, заключающие целые частицы спирта, известны гораздо менее, чем производные, отвечающие серной кислоте. Известно, однако, что многие соли образуют кристаллические соединения со спиртом, как с водою. Например, $SnCl^4\ 2C^2H^6O$ (Робике), $PtCl^4\ 2C^2H^6O$ (Шютценбергер), $Mg(NO^3)^2\ 6C^2H^6O$ (Ходнев) и т. п. Известно затем, что наибольшее сжатие на 100 объемов раствора и некоторые другие свойства указывают на определенный состав $C^2H^6O3H^2O$ (46%), а раствор, содержащий около 17—18% спирта, при смешивании с водою дает (не сжатие) расширение, состав же этот отвечает формуле $C^2H^6O + 12\,H^2O$ (= 17.56%). С этим запасом данных мы приступаем к рассмотрению производных и к выводу затем зависимости уд. веса от состава.



Производные $\frac{ds}{dp}$ для растворов спирта суть ординаты, весовые проценты безводного спирта p — абсциссы.

На прилагаемом рисунке нанесены величины производных, считая начало координат при воде ($p = 0$), хотя для параллелизма с серною кислотою и солями следовало бы началом взять безводный спирт, потому что он легче воды. Тогда все производные, ныне отрицательные, вышли бы положительными, и получилось бы то сходство с серною кислотою, что около тяжелейшей части растворов производные оказались бы наиболее быстро меняющими направление. Около воды, как мы уже видели в § 78, уд. веса

отлично выражаются параболою второго порядка, следовательно, производная $\frac{ds}{dp}$ есть прямая. Не обращая внимания на знак, величина $\frac{ds}{dp}$ сперва довольно быстро падает и достигает между 15 и 20% наименьшей величины, а затем вплоть до безводного спирта возрастает. В этой восходящей ветви можно ясно видеть следы прямолинейности производных и именно три прямых: от 15—20 до 45—50%, отсюда до 80—90% и затем до 100%. Перемена уклонов и направлений производной $\frac{ds}{dp}$ показывает, значит, три особые точки между 0 и 100%. Одна около $C^2H^6O12H^2O = 17.56\%$, другая около $C^2H^4O3H^2O = 46\%$ и третья или около $83.65 = H^2O2C^2H^6O$, или около $71.875 = C^2H^6OH^2O$, или ближе к 100%.

Все эти составы обозначены не резко (особенно последний), а потому ближайшею нашею задачею теперь становится рассмотрение тех следствий, которые вытекают из предположения о трех вышеуказанных соединениях спирта с водою. Спрашивается, значит, можно ли выразить с желаемою степенью точности уд. веса всех растворов спирта, допустив четыре прямолинейных производных между указанными составами? Если это допущение возможно, то следует найти четыре параболы: (I) начало у воды, (II) от 17.56 до 46%, (III) от 46 до 83.64 (?) и (IV) от 83.64 до 100%; они должны взаимно пересекаться в указанных трех точках и выражать уд. вес с точностию, достижимою для опыта, т. е. в среднем выводе вычисленные уд. веса не должны отличаться от среднего наблюдений более ± 2 или много ± 3, потому что и уклонения опытных чисел от этих средних не более указанных величин. Если же наша гипотеза не применима, то изменение производной $\frac{ds}{dp}$ от 0 до 100% ясно показывает, что выразить действительную зависимость s от p нельзя простою функциею, а парабола необходима не ниже пятого порядка, потому что в производной есть два перегиба и minimum. Это заключение согласуется с тем результатом, который получен мною в 1865 г. (Соединение спирта с водою, стр. 118) [стр. 213 наст. изд.], когда я захотел одною

функциею выразить всю изменчивость уд. веса от содержания спирта. Формулы же подобной сложности, во-первых, не могут претендовать на какую-либо точность, во-вторых, ничего не говорят существенного, а потому не подвигают знания вперед, хотя и дают возможность интерполирования, и, в-третьих, они ничем не облегчают практическое дело, потому что расчеты по ним в конкретных случаях очень неудобны. Поэтому, если наша гипотеза об отдельных кривых, по частям выражающих изменение s по p, окажется непригодною, надо отложить до времени всякую попытку обобщить сведения о зависимости плотности растворов от их состава. Пусть выбранные мною точки встречи отдельных кривых окажется необходимым при дальнейшем изучении предмета переместить, это не изменит существа дела, если подтвердится — на взгляд очевидная — прямолинейность производных. Я еще не окончательно убеждаю в этом утверждении, а только пытаюсь охватить дело, до сих пор анализу не поддававшееся, новым приемом, основанным на рассмотрении производных $\frac{ds}{dp}$. Они указали точки встречи парабол при трех определенных соединениях, и теперь мы должны обратиться от производных к самим уд. весам.

§ **80.** За исход берем несомненное число: уд. вес воды. Парабола (I) получает поэтому вид $s = s_0$ (а оно $= 9991.6) + Ap + Bp^2$, следовательно: $\frac{s - s_0}{p} = A + Bp$. Значения A и B найдены способом наименьших квадратов из средних (§ 78) уд. весов, а затем даны параболические уд. веса:

$p =$	5	10	15%
Наблюдение	9902—9906	9830—9834	9766—9771
Среднее опытов	9904.1	9831.2	9768.4
Парабола	$s = 9904.3$	9830.2	9769.1

$$s = 9991.6 - 18.76p + 0.262p^2.$$

Хотя найденная парабола отличнейшим образом удовлетворяет средним табличным данным, но я не могу считать в рассматриваемой области такой результат удовлетворительным, потому что

найденная парабола дает для 15% еще больший уд. вес, чем средний табличный, а в этом последнем для трех первых растворов почти вовсе нет новейших данных, а они, как видно по таблице, во всех прочих концентрациях понижают уд. веса. Дав развитие этому замечанию, я вычислил вероятные значения уд. весов при 5, 10 и 15% в том предположении, что новейшие исследователи определили бы уд. веса указанных растворов, затем принял во внимание «вес» каждого данного и пришел к параболе, которую считаю гораздо более вероятною, чем предшествующая:

$$s = 9991.6 - 18.44p + 0.228p^2 .$$

Разочтенные по ней уд. веса, $s =$

5% 9905.2, 10% 9830.2, 15% 9766.6.

Различие этих чисел от данных Дринкуотера и Дюпре, а также и от общего среднего для 5 и 10% $= \pm 1$, а для 15% $= 1.8$, но именно в ту сторону, в которую различия ждать должно, потому что получился меньший уд. вес, чем найденный средний. Притом найденные числа не выходят из области наблюденных и очень близки к выводу, сделанному из Гильпина в том предположении, что его исходному спирту свойствен состав, из совокупности новейших данных выводимый.

Найденная парабола, судя по выше (§ 79) изложенному, должна быть предположительно применима до 17.557% или до $C^2H^6O12H^2O$. При этом составе она дает $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9738.1$. Неприменимость этой параболы далее такого предела очевидна из того, что при 20% $s = 9714.0$, а среднее из определений 9707.9, а именно от 9707 до 9710, так что получаемое число вне предела опытных данных и притом оно выше среднего, а это в указанной области данных невероятно.

Так как парабола (II) должна пройти чрез точку, которой координаты суть $p = 17.56$ и $s = 9738.1$, то для нее

$$9738.1 = C + A \cdot 17.56 + B\,(17.56)^2 .$$

А так как вообще для этой области (от $C^2H^6O12H^2O$ до $C^2H^6O3H^2O$) $s = C + Ap + Bp^2$, то, вычитая соответственные части обоих равенств и деля на $p - 17.56$, получим:

$$\frac{s - 9738.1}{p - 17.56} = A + B\,(p + 17.56).$$

Таким образом данное для 17.56% оставлено для определения из него постоянного C, когда будут известны вероятнейшие A и B.

Из шести средних (таблица § 78) от 20 до 46% получается таким образом шесть равенств, из которых постоянные A и B нельзя уже извлекать способом наименьших квадратов, потому что погрешность дроби, составляющей первую часть последнего равенства, весьма не одинакова, если в s была одинаковая погрешность. Чем больше знаменатель ($p - 17.65$), тем погрешность дроби, очевидно, меньше, а потому «вес» дроби был принят пропорциональным ее знаменателю. Так, при $p = 20$ знаменатель $= 2.44$, а при $p = 45$ знаменатель $= 27.44$, а потому последнее данное около 11 раз точнее первого, если в уд. весе оба раза была сделана одна и та же ошибка. Полученные числа затем распределены, сообразно весу, на две или несколько групп так, чтобы сумма веса каждой группы была почти одна и та же и тогда, сличая данные каждой группы, получались почти при равном весе уравнения, из которых и определены A и B. Так как подобный прием весьма часто применяется мною в этом исследовании, то я привожу для примера весь расчет. Шесть равенств, отвечающих вышенаписанному, были:

$p = 20\%$	$-12.38 = A + 37.56B$	Вес 2.4
25	$-12.61 = A + 42.56B$	» 7.4
30	$-13.49 = A + 47.56B$	» 12.4
35	$-14.54 = A + 52.56B$	» 17.4
40	$-15.53 = A + 57.56B$	» 22.4
45	$-17.41 = A + 62.46B$	» 27.4

Отделяя четыре первых в одну, а два последних в другую группу и деля на число слагаемых, имеем два уравнения: 1) $-13.255 = A + 45.06B$ и 2) $-15.97 = A + 60.06B$, откуда $A = -5.10$ и $B = -0.1810$. Но при этом вес первой группы ока-

зался $=39.6$, а второй 49.8. Для второй комбинации взято было последнее (45%), данное вместе с отвечающим 35%, а остальные вместе: 1) $-13.502=A+46.31B$ и 2) $-15.475=A+57.56B$, откуда $A=-5.38$, $B=-0.1754$. Из этого видно, что такой простейший способ не вполне достаточен для уверенного определения A и B, а потому пришлось прибегнуть к делению на несколько групп, и я остановился на том, что из трех первых данных взял среднее: $-12.83=A+42.56B$, затем взял данное для 35 и 45%, оставив, ради возможности проверки вывода, данное для 40%. Хотя вес этих данных неодинаков (22, 17 и 27), но различия весов настолько невелики, что можно было применить способ наименьших квадратов, по которому оказалось $A=-5.186$ и $B=-0.1790$. Если по ним найдем значение функции при 40%, то получаем -15.49 вместо 15.53, а эта разность отвечает малозначащему изменению уд. веса, а потому найденные значения A и B можно считать удовлетворяющими совокупности данных в достаточной мере. Проверку этих величин A и B можно видеть также в сличении с производными данными в таблице (§ 78). Если $s=C+Ap+Bp^2$, то $\frac{ds}{dp}=A+2Bp$, а потому:

$p=$	20	25	30	35	40	45%
Таблица $\frac{ds}{dp}=$	-12.2	-13.6	-16.0	-18.1	-19.7	-21.1
$A+2Bp=$	-12.3	-14.1	-15.9	-17.7	-19.5	-21.3

Лучшего согласия, судя по способу вывода табличных значений производной, ждать было невозможно, а потому, приняв найденные A и B, должно было определить C из условия $9738.1=C+A17.56+B\,(17.56)^2$, откуда $C=9884.4$, а потому постоянное C не равно уд. весу воды. Следовательно, значение второй параболы:

$$s=9884.4-5.186p-0.1790p^2$$

	$p=$	20	25	30	35	40	45%
Среднее опытов	$s=$	9707.9	9644.3	9570.2	9484.5	9389.6	9287.8
Парабола	$s=$	9709.1	9642.9	9567.7	9483.6	9390.6	9288.6
Разность		-1.2	$+1.4$	$+2.5$	$+0.9$	-1.0	-0.8

Хотя вычисленные уд. веса мало отличаются от средних наблюденных, но так как разности, идя от 30%, в обе стороны правильно изменяются, то я не мог счесть достигнутый результат совершенно удовлетворительным, и зная, как много он зависит от уд. веса для $C^2H^6O12H^2O$, разочтенного по вышеприведенной первой параболе, я решился вновь расчесть обе параболы, тем более, что проба расчета показала, что при чуть пониженном уд. весе для 17.56% получается удовлетворительность совпадения данных во всей области растворов от 0 до 46%. А так как в области второй параболы более данных, чем в первой, и достоверность их выше (потому что здесь есть много новых согласных определений), то я начинаю теперь со второй параболы, данные же для 25—45% в среднем отличнейшим образом согласовались с моими определениями.

§ **81.** Взяв (§ 78) средние данные для 20, 25, 30, 35, 40 и 45%, к ним можно применить способ наименьших квадратов, потому что вероятность возможной погрешности во всех почти одинакова. Эти данные дают:

$$s = 9869.4 - 4.128p - 0.1959p^2 .$$

$p =$	20	25	30	35	40	45%
Среднее опытов	9707.9	9644.3	9570.2	9484.5	9389.6	9287.8
Вычислено	9708.5	9643.8	9569.3	9485.0	9390.0	9287.0
Разность	—0.6	+0.5	+0.9	—0.5	—1.3	+0.8

Сравнение это показывает, что в области 20—45% параболическая зависимость приложима с достаточною степенью точности. Если для 40% и вышла разность —1.3, то, во-первых, она по абсолютной своей величине невелика, а во-вторых, вычисленный уд. вес (9389.6) совершенно согласен с данными Гильпина, Дюпре и Педжа (9389), а данные других наблюдателей или немного выше, или немного ниже вычисленного.

По найденной параболе (II) для предполагаемой точки пересечения с (I) при 17.56% $s = 9736.5$, а потому в параболе (I) известны две точки: $p = 17.56$, $s = 9736.5$ и $p = 0$, $s = 9991.6$, следовательно, из трех данных (5, 10 и 15%) следует найти только один коэффициент. Так, найдено, что от 0 до 17.56%

$$s = 9991.6 - 18.07p + 0.202p^2.$$

Эта парабола дает следующие значения уд. веса:

5%	10%	15%
9906.3	9831.1	9766.0

Соответственные пределы наблюденных уд. весов:

9902—9906 9830—9834 9766—9771

И хотя разности вычисления от среднего вывода доходят здесь до 2.4, но они еще не превосходят возможных погрешностей, тем более что в этой области нет более новых, друг друга подтверждающих наблюдений. Притом, как можно было ждать, единственное новейшее здесь наблюдение Дюпре и Педжа для 10% ($s = 9830.8$) отлично согласуется с найденною параболою, а для 15% она дает меньше, чем средний вывод, как и было желательно иметь (§ 80). Другими словами, пока нет дальнейших указаний в виде точно известных парабол, пересечение (I) со (II) можно принять при 17.56%.

Таким образом, не подлежит сомнению, что современному запасу данных от 0 до 46% наша гипотеза о прямолинейности производных отвечает в достаточной мере совершенства. Не только при усовершенствовании данных, но даже и при дальнейшем улучшении вывода могут измениться более или менее вышенайденные постоянные и точка пересечения (I) со (II), но прямолинейность производных едва ли возможно будет поколебать.[1] Убеждение в справедливости этой гипотезы возрастает по мере изучения предмета.

[1] Я, однако, могу допустить не только то, что точка пересечения парабол лежит не при $C^2H^6O\ 12H^2O$, а где-либо около, но даже и то, что около 17.56% окажется не излом или разрыв производной, а постепенный переход от одной прямой к другой, но и это предположение маловероятно, я его испытывал и надобности в нем не нашел.

§ 82. Предел применимости параболы (II) ограничивается, по нашей гипотезе, $46^0/_0$[1] и тогда $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9265.0$.[2] Числа эти должны определить одну точку параболы (III), а потому для нее должно быть:

$$y = \frac{s - 9265.0}{p - 46} = A + B\,(p + 46).$$

Хотя применимость параболы (III), судя по изменению производных (§ 79), можно признать до $83.64^0/_0$, но так как производные, выводимые прямо из данных опыта (§ 63), в местах излома или разрыва могут определяться неточно, то отыщем значение предшествующей дроби (y) от 50 до $100^0/_0$:

$p =$	50		55		60		65		70		$75^0/_0$
$y =$	−21.50		−21.96		−22.23		−22.44		−22.73		−22.88
		0.46		0.27		0.21		0.29		0.15	
$p =$	80		85		90		95		$100^0/_0$		
$y =$	−23.09		−23.34		−23.64		−24.04		−24.60		
0.21		0.25		0.30		0.40		0.56			

Первые числа (y) получены при небольших значениях знаменателя ($p - 46$), а потому определены недостаточно верно (вес их мал), и если они изменяются неравномерно, судя по разностям, то это отнюдь не говорит против применимости здесь параболы (III). Иное дело для данных начиная с $70^0/_0$. Здесь y определяются точно, и здесь, очевидно, постепенное возрастание разности от 0.15 до 0.56, следовательно, быть может, что в эту область парабола (III) не распространяется, т. е. быть может, что приме-

---

[1] При $p = 50$ она дает $s = 9173$, а среднее из опытов 9179.

[2] Из моих данных (Соединение спирта с водою. 1865, стр. 87) [стр. 163 наст. изд.] выводится для $46^0/_0$ $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9266.5$, и это наводит на сомнение в точности. Прежде я думал (стр. 88) [стр. 164 наст. изд.], что у меня нет в среднем погрешности более ± 0.5, но ныне я полагаю, что бо́льшая погрешность хотя и маловероятна, но возможна, даже до ± 2. В прежнем моем исследовании я опирался исключительно на свои одни определения, ныне я воспользовался всею совокупностию известных достовернейших сведений. Притом тогда я имел в виду главным образом сжатие, а ныне этот путь изучения растворов мне кажется играющим второстепенную роль.

нимость ее ограничивается составом, содержащим частицу спирта на одну частицу воды $C^2H^6O\ H^2O = 71.875\%$. По этой причине, не решая вопроса о верхнем пределе применимости параболы (III), мы первоначально определим A и B в этой параболе по найденным значениям y для данных только от 50 до 70%. Из них получается $A = -16.338$, $B = -0.05504$, а тогда по данному для 46% $C = 10133.0$. Если в этой параболе ($s = 10133.0 - 16.338p - 0.05504p^2$) положим $p = 100$, то получим $s = 7948.8$. Так как получаемый уд. вес очень близок к безводному спирту, то невольно рождается попытка допустить прохождение параболы (III) чрез безводный спирт, для которого средний $s = 7936.6$. Для него $y = -24.90$. Следовательно, имеем $-24.60 = A + B\cdot 146$. Вычитая из этого равенства те, которые отвечают 50—70%, исключаем A и находим B.

Его значение:

$p =$	50	55	60	65	70%
$B =$	—0.0620	—0.0587	—0.0592	—0.0617	—0.0623

Среднее $B = -0.0608$ можно было бы допустить, но правильность (при 55% minimum, а затем в обе стороны возрастание) изменения, хотя и небольшая, показывает, что либо в уд. весе 46% раствора, или в уд. весе безводного спирта есть небольшое отступление от действительности, а это заставляет вновь улучшить всю систему парабол. Но прежде чем приступить к этому улучшению, долженствующему лишь немного изменить параметры парабол, следует убедиться еще в точке пересечения парабол (III) и (IV), а также узнать, проходит ли (III) чрез безводный спирт, и показать возможность параболы (IV), потому что иначе, сделав желаемое улучшение, мы вновь можем встретиться с небольшими уклонениями, которые заставят еще искать новых улучшений и вновь перечислять все параболы.[1]

[1] Излагая весь извилистый путь гипотез и расчетов, которые я вел для получения результатов, мне желательно было, между прочим, показать, чем и как я убеждался в правде, мною разыскиваемой, а затем я хотел демонстрировать способ, которым и в других случаях следует, по моему мнению, посту-

Предположим, что парабола (III) идет не до $2C^2H^6O + H^2O$, а до $C^2H^6O + H^2O = 71.875\%$. Это предположение имеет за себя не только вышеприведенные расчеты, но и то соображение, что здесь приходится одна частица на одну, а химическое воздействие именно и ожидается при таком простейшем отношении числа частиц. Далее предположим, что параболы (III) и (IV), пересекаясь при 71.875%, проходят чрез безводный спирт. Если вытекающие следствия окажутся допустимыми, то и гипотезы можно будет принять, а это облегчает весь дальнейший расчет. Пусть парабола (III) есть $s_3 = s' + A_3\,(100—p) + B_3\,(100—p)^2$ и парабола (IV) есть $s_4 = s' + A_4\,(100—p) + B_4\,(100—p)^2$, где s' есть уд. вес безводного спирта. Обе параболы дают один уд. вес при $p = 71.875$ или при $q = 100—p = 28.125$, а потому из комбинации двух парабол имеем: $A_3 + B_3 \cdot 28.125 = A_4 + B_4 \cdot 28.125$ или $A_3 — A_4 = (B_4 — B_3)\,28.125$. Величины A и B можно определить по производным, потому что в области (III) $\frac{ds}{dq} = A_3 + 2B_3q$, а в области (IV) $\frac{ds}{dp} = A_4 + 2B_4q$. Табличные значения (§ 78) производной можно считать установленными сколько-либо точно только вдали от начала и конца параболы, следовательно, только для параболы (III) можно с некоторою уверенностию найти уравнение производной. Из того, что (§ 78) при 75% производная $= 23.90$, при $80\% = 24.64$ и при $85\% = 25.40$, заключаем, что около 80% $\frac{ds}{dq} = 24.65$, а из значений для 85, 90 и 95% ($q = 20$, 15 и 10) находим среднее при $p = 90\%$ или $q = 10\%$ $\frac{ds}{dq} = 26.91$. Из этих двух данных в области (IV) получаем приблизительно $\frac{ds}{dq} = 28.77—2 \cdot 0.113q$. Следовательно, A_4 можно по-

---

пать при исследованиях этого рода. И я надеюсь, что те, которые пойдут по пути, проходимому мною, не осудят меня за длину изложения и за то, что я лишь в одном, притом классическом примере спирта, описываю все способы получения *возможно совершенного заключения*. Иногда в других случаях мне приходилось идти таким же путем, как здесь, но я его не описываю.

ложить $= 28.77$ и $B_4 = -0.113$. Подставляя в предшествующее равенство, имеем $A_3 = 25.59 - B_3 \cdot 28.125$. Для определения B_3 возьмем $\frac{ds}{dq}$ при 60% или $q = 40$, когда среднее (из $p = 55$, 60 и 65%) значение производной $\frac{ds}{dq} = 22.96$. Но эта производная $= A_3 + 2B_3 \cdot 40$, оттуда, вместе с предыдущими, находим $B_3 = -0.051$ и $A_3 = 27.0$. Значения эти очень близки к предшествующему вычислению ($s = 10133 - 16.338p - 0.0550p^2 = 7948.8 + 27.35q - 0.0550q^2$), которое дало $A_3 = 27.3$ и $B_3 = -0.055$, а потому продолжаем приложение сделанных гипотез. По сделанному выводу в области (III) $\frac{ds}{dq} = 27.0 - 0.102q$ или $\frac{ds}{dp} = -27.0 + 0.102p$, а это недалеко от выведенных в таблице производных:

$p =$	50	55	60	65	70
$\frac{ds}{dp}$ табличное	—22.1	—22.5	—22.9	—23.5	—23.7
$\frac{ds}{dp}$ гипотезы	—21.9	—22.4	—22.9	—23.4	—23.9

Если и вышла ощутимая разность, то только по концам предполагаемой применимости параболы, а этого по существу дела ждать необходимо.

Остановимся еще на одном замечании, прежде чем перейти к дальнейшей проверке гипотез. Если в области параболы (III) можно принять указанные значения A_3 и B_3, то можно из уд. веса при 50% расчесть уд. вес при 46%, не зная величины C, входящей в эту параболу, потому что для 50% имеется $9179.0 = s = C + 27.0 \cdot 50 - 0.51 \cdot 50^2$, а для 46% или для $q = 54$ имеем $C + 27.0 \cdot 54 - 0.051 \cdot 54^2$, вычитая, получаем: $s - 9179.0 = 27.0 \times 4 - 0.051 \cdot 4 \cdot 104$, откуда уд. вес при $46\% = 9266.8$, а мы вывели из параболы (II) в начале § 82 $s = 9265.0$. Следовательно, принимаемые гипотезы должны служить к некоторому изменению и параболы (II), которое тем настоятельнее, что мои исследования дали для 46% число 9266.5, более близкое к вычисляемому по исследуемым гипотезам, чем по параболе (II). А потому, установив значение парабол (III) и (IV), обнимающих область

наиболее крепких спиртов, мы должны будем вновь перейти из области парабол (I) и (II), исходя из уд. веса 46%-го спирта.

§ 83. Итак, если s' есть уд. вес безводного спирта, то, пока нет других указаний, мы можем принять:

1) от 50 до 70% $s_3 = s' + A_3q + B_3q^2$,

2) от 75 до 100% $s_4 = s' + A_4q + B_4q^2$,

3) при $q = 28.125$ обе параболы пересекаются.

Из совокупности данных от p 50 до 100% должно отыскать такие значения s', A_3, A_4, B_3 и B_4, которые бы удовлетворили не только условиям, но и среднему выводу (§ 78) в возможной степени точности, да сверх того дали бы при 46% уд. вес, близкий к 9266.5. Таким образом, в области параболы (III) мы имеем предельное равенство для 46% и пять, взятых из опыта, а в области (IV) — шесть равенств по числу табличных средних величин уд. веса и еще одно равенство из условия 3-го, в сумме 13 уравнений, а неизвестных всего 5. Решение по способу наименьших квадратов, очевидно, возможно строгое, но оно сопряжено с таким утомительным расчетом, что я предпочел[1] другой, более скорый и не менее, думаю, точный способ, который представляет еще ту выгоду, что при нем можно все время следить за степенью уклонения результата от табличных данных, а их достоверность, очевидно, не совершенно одинакова. А именно, я предварительно решил определить величину уд. веса при $p = 71.875$ или $q = 28.125$. Возможность здесь этого пути зависит от того, что параболы (III) и (IV) имеют одно постоянное, а величины A_3 и A_4 не сильно различны. Это значит, что пересечение парабол (III) и (IV) происходит под очень острым углом и, следовательно, около точки пересечения расчет уд. веса по обеим параболам дает почти те же уд. веса. Но можно идти и строже различными путями. Возьмем, например, приближенные значения предшествующего параграфа. $A_3 = 27.0$ и $B_3 = -0,051$ и, пользуясь ими, найдем уд. вес при $q = 28.125$ из уд. веса при $q = 30$

[1] Тем более, что весь расчет не считал иным, как предварительным.

($p=70\%$), как сделано это выше (§ 82) для 46%. Из данного для $p=70\%$ получим искомый уд. вес $s=8674.4$. Исходя из уд. веса для 75% ($q=25$) и взяв приближенные вышенайденные значения $A_4=28.77$ и $B_4=-0.118$, получим искомый уд. вес для 71.875% $s=8672.6$. Разность вычисленных значений 1.8 не превосходит возможной в опыте погрешности, а потому средний уд. вес 8673.5 становится вероятным, но судя по табличным данным, средняя квадратическая погрешность среднего для $70\%=\pm1.8$, а для 64% она $=\pm2.5$ или в 1.4 раза более, притом и расстояние от $70\%=1.875$, а от 75% оно $=3.125$, т. е. в 1.7 более, а потому можно считать «вес» данного, извлеченного из 70%, в 2.4 раза бо́льшим, чем извлеченного из 75%, а потому вероятное среднее s для $q=28.125$ будет: $\frac{2.4 \cdot 8674.4 + 8672.6}{3.4} = 8673.9$.[1] Этот уд. вес я и принимаю за исходный для дальнейшего расчета.

Приняв это условие, имеем вместо наших двух парабол прямые:

$$y_3 = \frac{8673.9 - s_3}{28.125 - q_3} = A_3 + B_3(q_3 + 28.125);$$

$$y_4 = \frac{8673.9 - s_4}{28.125 - q_4} = A_4 + B_4(q_4 + 28.125).$$

Но для $q=0$ обе параболы должны дать, судя по второму нашему гипотетическому условию, один и тот же уд. вес s', следовательно:

$$\frac{8673.9 - s'}{28.125} = A_3 + B_3 \cdot 28.125;$$

$$\frac{8673.9 - s'}{28.125} = A_4 + B_4 \cdot 28.125.$$

Если действительно обе параболы проходят через $q=0$, $s=s'$, то все данные должны дать одно и то же значение для уд. веса s' и притом близкое к 7936.6. Это и должно утвердить наши гипо-

[1] Почти тот же результат (8674.1) получен был прямым интерполированием моих наблюдений.

тезы, а иначе их следует видоизменить или некоторые из них бросить.

Вычитая друг из друга соответственные равенства, исключаем A_3 и A_4, а искомые означая $M = 28.125B_3$ и $N = 28.125B_4$, получаем:

$$z_3 = 8673.9 - 28.125\, y_3 = s' - Mq_3;$$

$$z_4 = 8673.9 - 28.125\, y_4 = s' - Nq_4.$$

Данные для z берем из таблицы § 78:

$q_3 =$	54[1]	50	45	40	35	30
$z_3 =$	8029.8	8024.5	8018.1	8011.0	8000.1	7989.9
Вычислено	8030.2	8024.1	8017.4	8009.6	8001.9	7994.2

Вычисленные величины относятся к выражению $z_3 = 7946.92 + 1.543q$.

В области параболы (IV) имеем также:

$q_4 =$	25	20	15	10	5
$z_4 =$	8021.9	8002.0	7990.1	7977.3	7960.0
Вычислено	8018.8	8004.5	7990.2	7975.8	7961.5

По равенству $z_4 = 7947.14 + 2.868q$. Это и предшествующее равенство найдены, принимая во внимание вес z, а так как около $q = 30$ вес z мал, то уклонения от расчета здесь не имеют значения. Вдали от $q = 25$ и 30 расчет недалеко уходит от опыта. Важнее всего для нас то обстоятельство, что обе параболы дали почти один и тот же уд. вес s' и притом почти тот же самый (7948.8), какой получен в § 82 из данных для 50—70%. А так как при $q = 0$ или для безводного спирта уд. вес, несомненно, ниже этого, то должно считать доказанным, что парабола (III) не проходит чрез точку, безводному спирту отвечающую, и сверх того, что точка пересечения парабол (III) и (IV) избрана неверно, потому что иначе нельзя допустить, чтобы парабола (IV) дала при $q = 0$ величину, далекую от 7936.

---

[1] Для $q = 54$ или $p = 46\%$ взят уд. вес, найденный мною 9266.5 (Соединение спирта с водою, стр. 87) [стр. 163 наст. изд.].

Оставляя поэтому в стороне всякие дальнейшие предположения, непосредственно из опытных средних найдем значения C, A и B в параболе (III), а потом из нее пойдем в обе стороны, т. е. в сторону парабол (I) и (II), которые надобно еще окончательно улучшить, и в сторону параболы (IV), которую должно определить.

§ 84. Взяв данные[1] для 50, 55, 60, 65 и 70%, имеем из них по способу наименьших квадратов:

$$s = 10160.6 - 17.264p - 0.04743p^2.$$[2]

	$p=$ 50	55	60	65	70
§ 78, наблюдение . . .	9179.0	9067.4	8953.8	8838.6	8719.5
Расчет	9178.8	9067.6	8954.0	8838.2	8719.7

Согласие опыта с параболой (III) оказалось полным, и это тем важнее, что для 50 и 60% наблюдений много и средний вывод представляет самые согласные числа с новейшими наблюдениями. Так, для 60% данные Дюпре и Педжа, Сквиббов, мои и и средние не отличаются более, как в стотысячных долях, и по параболе расчет дает такое же согласие. А потому полученную параболу можно взять за исход дальнейшему. Она дает для $p = 71.875$ $s = 8674.7$ и для $p = 46\%$ $s = 9266.1$.[3] Эти уд. веса можно принять за исходные для парабол (IV) и (II), судя по тому, что развито выше. Но так как вопрос о месте пересечения парабол (III) и (IV) еще не ясен из предшествующего, то испытываем, насколько применима парабола (III) далее 70%. Она дает при 75% $s = 8599.0$, а среднее из наблюдений 8601.4, разность = 1.4 не превосходит возможных погрешностей, и даже полученное число очень близко к среднему из определений Сквиббов и моих = 8599.3. Для $p = 80\%$ (III) дает $s = 8476.0$, разность от среднего (8479.8) хотя довольно значительна, равна 3.8, но

[1] В предшествующем, так сказать, пробном разыскании парабол исходом служил (§ 80) уд. вес воды и затем уд. вес 46% и безводного спирта, но проба показала, что начинать лучше всего с самой длинной параболы, где есть наибольшее число хорошо определенных растворов.

[2] При $p = 100$ эта парабола дает $s = 7959.9$.

[3] Полученный уд. вес совершенно согласен с найденным мною 9266.5.

полученное число очень близко к найденному Сквиббом 8476.8, а потому допустимо, тем более, что найдено эксполированием, ясно доказывающим, что парабола (III) идет далее, чем до 70%,[1] и, следовательно, пределом ее можно предполагать соединение $2C^2H^6O + H^2O = 83.63$, при нем она дает $s = 8384.9$. Но полученному числу нельзя особо доверять, потому что уже при 80% получилось уклонение от среднего, и надо думать, что истинный уд. вес при $p = 83.636$ более найденного примерно на $+3$.

Убедившись, с одной стороны, что парабола (III) никоим образом не доходит до безводного спирта,[2] а с другой, что она приложима к 75 и 80%, необходимо было узнать, где же конец приложимости? При 90% (III) дает еще возможное число 8222.6, так как среднее опытов 8225.0, а Сквиббы дают 8222.7. При 95% парабола (III) дает 8092.5, при 100% 7959.9. Оба эти числа, особенно последнее, так далеко удаляются от средних (8086.9 и 7936.3), что предел применимости надо искать близ 90%. Рассчитывая каждый раз по способу наименьших квадратов, получаем:

1) взяв, как выше, данные от 50 до 70%:

$$s = 10160.6 - 17.264p - 0.04743p^2.$$

Средняя арифметическая погрешность (не обращая внимания на знак) $\Delta = 0.24$, средняя квадратическая $\delta = \pm 0.8$. При 50% $s = 2178.8$, при 100% $s = 7959.9$.

2) Взяв данные от 50 до 80%:

$$s = 10191.9 - 18.344p - 0.03823p^2:$$

$$\Delta = 0.31,\ \delta = \pm 1.5;\ 50\% = 9177.9;\ 100\% = 7975.2.$$

---

[1] Причиною всех тех сомнений в этом обстоятельстве, которым посвящены два предшествующих параграфа, служило неверное число, найденное для уд. веса при 46%. Развивая этот пример, я имел целию не только указать путь, которым шел и рекомендую идти, но и желал разбором подробностей содействовать укреплению уверенности в основной гипотезе о прямолинейности производных между пределами определенных химических соединений.

[2] Кроме того, что приведено выше, я в этом убедился прямо, взяв все данные от 50 до 100%. Вероятнейшая парабола дала большие отступления, доходящие до 13 в уд. весе.

3) Взяв данные от 50 до 85%:

$$s = 10166.6 - 17.549p - 0.04433p^2:$$

$$\Delta = 0.46 \quad \delta = \pm 2.1; \quad 50\% = 9178.4; \quad 100\% = 7968.4.$$

4) Взяв данные от 50 до 90%:

$$s = 10157{,}9 - 17.252p - 0.04677p^2:$$

$$\Delta = 0.98, \quad \delta = \pm 3.2; \quad 50\% = 9178.3; \quad 100\% = 7965.0.$$

Если идти еще далее, то уклонения сильно растут, и, по совокупности производных расчетов, я полагаю, что применимость параболы (III) ограничивается между 85 и 90%. Главным поводом для этого служит то указание, что при расчете, включающем 90% (4), замечается быстрая перемена в знаке отступлений именно между 85 и 90%, а именно, последняя формула дает:

	При 75	80	85	90%
	$s =$ 8600.9	8478.4	8353.5	8226.3
Среднее наблюдений	8601.4	8479.8	8354.8	8225.0
Разность	—0.5	—1.4	—1.3	+1.3

Разности эти, конечно, сами по себе невелики, но своею быстротою перемены указывают, что парабола (IV) уже пересекла (III) между 85 и 90%, а малость отступления зависит только от того, что обе параболы (III) и (IV), как мы и видели уже выше (§ 83), встречаются под очень острым углом.

В пространстве между 85 и 90% лежит из простейших определений состав $3C^2H^6O + H^2O$, которому соответствует 88.462% и, пока нет других указаний, пересечение парабол (III) и (IV) я считаю при этом проценте.

§ 85. Итак, от 46 до 88.46% уд. веса отвечают одной параболе:

$$s = 10166.6 - 17.549p - 0.04433p^2.$$

p	Среднее наблюдений	Парабола (III)	p	Среднее наблюдений	Парабола (III)
46%	—	9265.6	70%	8719.5	8721.0
50	9179.0	9178.4	75	8601.4	8601.1
55	9067.4	9067.3	80	8479.8	8479.0
60	8953.8	8954.1	85	8354.8	8354.7
65	8838.6	8838.6	88.462	—	8267.4

Уклонения от средних вообще очень малые, только при 70% разность 1.5, но здесь, очевидно, причина лежит в слишком низком уд. весе этого спирта, выведенном из данных Сквиббов. Если взять прямо среднее из остальных, то получится 8720, а определения Гильпина, разочтенные по совокупности сведений о составе его исходного спирта, дают то самое число 8721, какое дает парабола (III). Притом для 65 и 75% ощутимых уклонений нет и, следовательно, при 70% среднее из наблюдений (8719.5) мало согласуется с остальными данными.

Убеждение в верности параболы (III) возрастает, когда мы обратим внимание на то, что (§ 78) средние для 50, 55 и особенно для 60% очень согласны с новейшими наблюдениями, и они выражены параболою (III) с полною точностию, какую только возможно ожидать. Нечего и говорить о том, что производным удовлетворяет сделанный вывод также со всею возможною точностию.

Следовательно, параболу (III) как наиболее длинную (длина около 40%) и точно установленную должно принять за исходную.

Параболу (IV) определить теперь легко, взяв тот уд. вес (8267.4) для граничного спирта (88.462%), который дает парабола (III):

$$s = 7936.7 + 30.92(100 - p) - 0.1957(100 - p)^2$$

или

$$s = 9071.7 + 8.22p - 0.1957p^2:$$

	$p=$	88.462	90	95	100%
Среднее наблюдений	$s=$	8267.4	8225.0	8086.2	7936.6
Расчет		8267.4	8226.3	8086.4	7936.7

Так как при расчете параболы (II) (§ 81) коэффициент B при p^2 вышел (—0.1959) почти такой же, как здесь, то я его принимаю в обеих параболах (II и IV) одинаковым и равным —0.1958 и рассчитываю для данных обеих парабол $s - Bp^2 = C + Ap$. Так, получено для области параболы (IV) при вышеуказанных процентах:

$$s + 0.1958p^2 = 9799.6, \quad 9811.0, \quad 9854.0 \quad 98.94.6$$

Отсюда, приняв первое число (как отвечающее точке пересечения) за несомненное, получаем:

$$s = 9074.9 + 8.192p - 0.1958p^2 \qquad \text{(IV)}$$

или

$$s = 7936.1 + 30.968\,(100 - p) - 0.1958\,(100 - p)^2:$$

	$p = 88.462$	90	95	100%
Дано	8267.4	8225.0	8086.9	7936.6
Вычислено (IV)	8267.4	8226.2	8086.1	7936.1

Уд. вес безводного спирта вышел очень близким к среднему и производная при $p = 100$ оказывается $= -30.97$, т. е. очень близкою к той, которую можно было ожидать (§ 78).[1]

Точно так же, как для (IV) поступаем в области параболы (II) и исследование о месте пересечения (III) и (IV) показало, что парабола (II) не идет далее 15%, а потому я окончательно принял гипотезу о том, что действительным местом пересечения (II) и (I) служит соединение $C^2H^6O + 12H^2O$, которое отвечает $p = 17.557$. Привожу полученное в результате выражение для параболы и сравнение ее показаний со средним выводом наблюдений:

$$s = 9868.4 - 4.0975p - 0.1958p^2: \qquad \text{(II)}$$

p	Дан s	Вычислен (II) s	p	Дан s	Вычислен (II) s
17.557%		9736.1	35%	9484.4	9484.1
20	9707.9	9708.1	40	9389.6	9391.2
25	9644.3	9643.6	45	9287.8	9287.5
30	9570.2	9569.3	46	9265.6	9265.6

По отношению к параболе (II), занимающей почти такую же длину, как (III), считаю полезным заметить: 1) что ее уравнение, данное в § 81 ($s = 9869.4 - 4.128p - 0.1959p^2$) и найденное прямо по данным, вместе с уравнением параболы (III) ($s = 10166.6 -$

[1] По (IV) при $p = 80\%$ $s = 8477$ вместо 8479 по (III), точно так же по (III) для 90% $s = 8228$ вместо 8226 по (IV). В обоих случаях разность мала, что зависит от того, что обе параболы между 80 и 90% двукратно пересекаются и, следовательно, здесь дают почти тождественные значения уд. весов.

$-17.549p-0.04433p^2$), также найденным без всяких добавочных гипотез, показывает, что нет места пересечения обеих этих парабол, и они около 44—46% сближаются почти до касания. Оставляя в этом виде дело, пришлось бы признать в уд. весах растворов разрыв, а это при современном запасе данных недопустимо, хотя и не представляет невозможности и, быть может, в природе осуществляется. 2) Наиболее подходящим во многих отношениях, судя по запасу имеющихся данных, местом пересечения двух этих парабол можно было бы признать спирт, содержащий около 44—46%, но признание пересечения при 46%, т. е. при той точке, при которой, судя по совокупности данных, происходит наибольшее сжатие[1] — не влечет, как видим из сличения опыта с расчетом, к следствиям, недопустимым или противоречащим наблюдениям. 3) Принятие тождества B_2 с B_4 или коэффициентом при p^2 у парабол (II) и (IV) составляет вторую гипотезу, лежащую в основании параболы (II), но и она не вызвала отступлений от действительности, а потому обе гипотезы (пересечение с III = 46% и $B_2 = B_4$) можно считать оправдавшимися.[2] 4) Наи-

[1] К вопросу о его положении в этом исследовании я не возвращаюсь, не только потому, что ранее его рассматривал (Соединение спирта с водою, 1865), но и потому, что считаю объемные отношения менее поучительными, чем весовые, — в первых только наглядность.

[2] Если бы не делать упомянутых гипотез, дело бы облегчилось и согласие было бы еще чуть-чуть бо́льшим, но в новой области, мною испытываемой, я решил где возможно, не нарушая основного положения (производные ds/dp — прямолинейны), испытывать и все мне казавшиеся допустимыми предположения, но их я не удерживаю, а скорее просто испытываю или пробую. Упомяну, например, о двух пробах, не лишенных, быть может, некоторого значения. Для нескольких парабол, рассчитываемых по способу наименьших квадратов, я определял следующий член с p^3 и всегда выходило, что его введение изменяло величины уд. веса лишь на величины, меньшие, чем возможные пределы погрешностей. Испытывал я также заменять совокупность двух парабол второго порядка одною параболою третьего или четвертого порядка, но точность не возрастала, а уменьшалась, вся простота утрачивалась, и простой эмпиризм формул выступал. Так, одно время я думал, что в спирте есть только одно соединение с водою $C^2H^6O + 3H^2O$, и думал от воды до 46% найти одну параболу. И без того мое изложение выходит

большее уклонение от среднего получилось при $40^0/_0$, но и здесь оно равно 1.6 и вычисленный уд. вес (9391.2) одинаков с тем, который получен Фоунсом и мною. 5) Для $17.557^0/_0$ полученная парабола дает $s = 9736.1$, т. е. почти тот же, что мы получили прежде (§ 81).

Взяв этот уд. вес и уд. веса при 10 и $0^0/_0$, получаем коэффициент при p^2 или $B = 0.1972$. Он так близок к отрицательному коэффициенту B, принятому в параболах (II) и (IV), что я решился и здесь ему придать величину 0.1958. Тогда получилась парабола

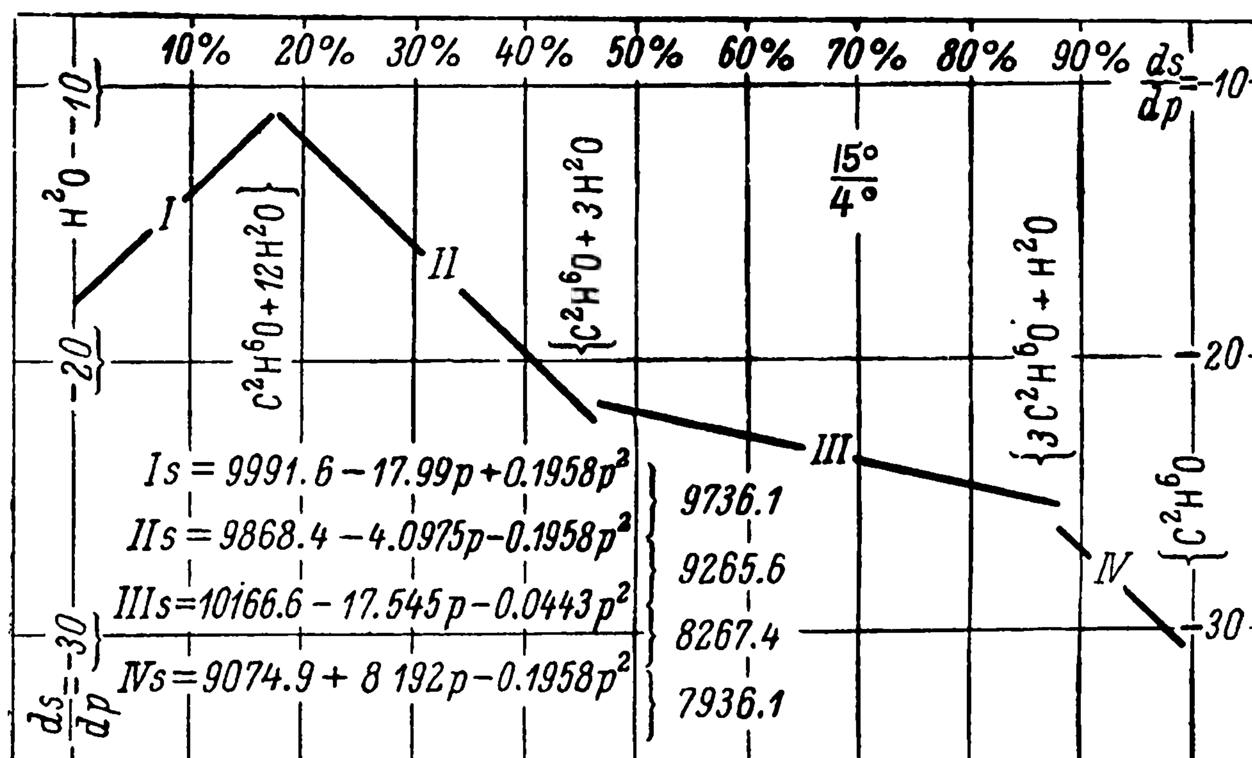
$$s = 9991.6 - 17.99p + 0.1958p^2: \qquad (I)$$

	$p =$ 0	5	10	15	$17.557^0/_0$
Дано	$s = 9991.6$	9904.1	9831.2	9768.4	9736.1
Парабола (I)	$s = 9991.6$	9906.5	9831.3	9765.8	9736.1

Если для $15^0/_0$ получился уд. вес менее среднего, то этого и должно было ждать (§ 81), а что касается до $5^0/_0$, то здесь отступление не может быть сочтено бо́льшим, чем возможные погрешности, тем более, что для этого раствора, как для $15^0/_0$-го, нет новейших определений, а единственное в этой области такое данное (Дюпре и Педжа для $10^0/_0 = 9830.8$) отлично согласуется с расчетом по найденной параболе.

длинно, если же описывал бы все сделанные попытки — выигрыш в ясности изложения едва ли бы получился. Конечно, мысль людская не может идти вперед иначе, как путями ошибок, наведений, даже ошибки мысли и наводят на правду и ведут к убеждению, но все же их описывать так же неосновательно и напрасно, как обосновывать образование на классицизме, ошибки которого и коренная лживость демонстрированы и падением классических империй, и господством христианства на классической почве развития этого самого классицизма, и, наконец, развитием точных наук, которые, возродившись, открыто стали в лице Декартов и Галилеев в борьбу с началом классического мышления, хотя от него наследовали многое, как новый завет от старого. Без ошибок до истины не достичь, они даже поучительны, но, говоря просто, поучительность их тем больше, чем короче демонстрация их ошибочности и чем яснее и подробнее показание той правды, которая одна ведет к истине. Понятия эти часто упускают из виду и много зла от того развивается, много и времени и сил на борьбу с ним затем тратится.

§ **86.** Когда нам стали известны с достаточною достоверностию самые параболы, выражающие уд. веса между данными пределами, тогда мы можем вновь обратиться к производным $\frac{ds}{dp}$, потому что их изучение проще — по геометрической их простоте. Четырем



Прямолинейность производных $\frac{ds}{dp}$ (отложены на ординатах) спиртовых растворов, состав которых выражен весовым процентом p (отложен по абсциссам).

параболам спирта отвечают четыре производных $\frac{ds}{dp} = A + 2Bp$, а именно:

(I) $\frac{ds}{dp} = -17.991 + 0.3916p$. От 0 до 17.556%.

(II) $\frac{ds}{dp} = -4.0975 - 0.3916p$. От 17.556 до 46%.

(III) $\frac{ds}{dp} = -17.549 - 0.08866p$. От 46 до 88.462%.

(IV) $\frac{ds}{dp} = + 8.192 - 0.3916p$. От 88.462 до 100%

Они изображены на прилагаемой диаграмме. Не считая их окончательным выражением действительности, я привожу их как первую цельную попытку, как опыт, подлежащий еще усовершенствованию и подробной оценке каждой отдельной части. Когда производные будут точно известны, тогда переход к уд. весам или нахождение интегральных постоянных C будет прост, исходя из

уд. веса воды, потому что при $p=0$ первая парабола дает s_0 (уд. вес воды), а когда первая парабола известна, она даст C для второй параболы, потому что при предельном составе обе параболы дают один и тот же уд. вес. Так, все постоянные могут быть определены по уд. весу воды, если известен состав предельных растворов. Следовательно, весь интерес дела заключается в производных. Над ними мы теперь и остановимся.

Ввиду того, что спирт во всяких пропорциях дает с водою растворы, уд. веса которых определены лучше, чем растворов каких-либо других тел и даже тех, которые имеют ограниченную растворимость, а прямолинейность производных $\frac{ds}{dp}$ оказывается здесь ясно приложимою, если допустить три соединения очень простого состава:

3 : 1	или	$C^2H^6O + H^2O$	или	88.462%;	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	= 8267.4
1 : 3	»	$C^2H^6O + 3H^2O$	»	46.000	»	9265.6
1 : 12	»	$C^2H^6O + 12H^2O$	»	17.557	»	9736.1,

ввиду этого я решился именно над спиртом испытать те побочные гипотезы, которые приняты выше, сверх основной гипотезы о прямолинейности производных $\frac{ds}{dp}$, а именно: 1) гипотезу разрыва производных при определенных соединениях, среди растворов существующих, при которых в уд. весах разрыва не совершается, и 2) гипотезу о простоте соотношения или равенстве одного или двух постоянных разных парабол $s=C+Ap+Bp^2$, отвечающих различным областям растворов. Для того, чтобы совершенно твердо идти в испытании этих двух гипотез, должно предварительно решить следующий алгебраический вопрос:

Дана парабола $s=C+Ap+Bp^2$, где s и p переменны, приложимая от p_1 до p_2 к действительному явлению природы с точностию Δ. Спрашивается: насколько будет велико изменение C, A и B, если в указанном пределе изменения s не превзойдут $\pm\Delta$?

В общей форме вопрос этот я не решил известными способами математического анализа,[1] но он легко разрешим для нашей цели,

[1] Профессор Марков доставил мне в последнее время, после того как мои личные попытки были уже выражены в том виде, как они излагаются в тексте,

при некоторых частных замечаниях и предположениях. Прежде всего надо заметить, что мера допустимой погрешности Δ в определениях уд. веса не может быть точно известна, она у одного

полное решение вопроса, и я считаю долгом выразить ему глубокую благодарность за возможность сообщить его исследование в результате, который может иметь прямое практическое применение к подробному разбору отношений, встречающихся в исследованиях, подобных моим. В следующей форме ставит задачу профессор Марков. Даны параболы $y = C + Ax + Bx^2$ и $y_1 = C_1 + A_1x + B_1x^2$, $y_1 - y$ менее Δ и не более $-\Delta$, т. е. $+\Delta > y_1 - y > -\Delta$, следует найти наибольшие значения разностей $C_1 - C$, $A_1 - A$ и $B_1 - B$. Для решения полагается $2x = (x_1 + x_2) + (\alpha x + \beta)\ (x_2 - x_1)$, где $\alpha = \frac{2}{x_2 - x_1}$ и $\beta = -\frac{x_2 + x_1}{x_2 - x_1}$. В нашем конкретном случае, когда x суть проценты и пределы суть процентные содержания спирта в определенных растворах, нами признаваемых, величина β всегда отрицательна и в области параболы (I) $= -1$, а в области последней (IV) $\beta = -16.4$. *Результат* расследования профессора Маркова: 1) наибольшее значение $C_1 - C = \Delta$, при большем -1 и меньшем $+1$, а при иных значениях β, т. е. когда $\beta^2 > 1$, наибольшее значение $C_1 - C = \Delta\,(2\beta^2 - 1)$. При $\beta = 1$ оба решения дают Δ. 2) При $\beta = 0$ наибольшее значение разности $A_1 - A$ равно $\alpha\Delta$, при β большем чем 0, но меньшем 0.5 $(0.5 > \beta > \Delta)$ оно $= \frac{\alpha\Delta}{1 - \beta}$, когда β более -0.5, но менее 0 $(0 > \beta > -0.5)$, тогда оно $= \frac{\alpha\Delta}{1 + \beta}$, а когда, наконец, β^2 более $(\pm 0.5)^2$, т. е. $\beta^2 > 0.25$, тогда наибольшее значение разности $A_1 - A$ есть $\pm 4\alpha\beta\Delta$. Этот последний случай в нашем примере, и, подставляя значения α и β, получаем $\pm 8\Delta \cdot \frac{(x_2 + x_1)}{x_2 - x_1}$, т. е. то именно, что получено в моем элементарном расследовании предмета. 3) При всяком β наибольшая возможная разность $B_1 - B$ равна $2\alpha^2\Delta$. И это решение проф. Маркова совпадает с найденным мною, потому что дает так же, как оно, наибольшую разность $B_1 - B$ (у меня означена b) $\frac{8\Delta}{(x_2 - x_1)^2}$. Что касается до разности $C_1 - C$, то ее наибольшее значение, по исследованию профессора Маркова, $= 2\frac{(x_2 + x_1)^2\,\Delta}{(x_2 - x_1)^2} - \Delta$ в том случае, какой существует в трех последних наших параболах, следовательно, и он совершенно согласуется с моим выводом, если представить его в виде $= \Delta\,\frac{\left(x_2^2 + 6x_1x_2 + x_1^2\right)}{(x_2 - x_1)^2}$. Сравнивая мой конкретный вывод с общим, сделанным проф. Марковым, я имею в виду подкрепить свое заключение общею теориею предмета, обнимающего все возможные случаи, могущие представиться в исследованиях.

наблюдателя и в данном растворе одна, а в иных отношениях другая; из отступления от среднего нельзя извлечь достоверного понятия о величине Δ, потому что число достаточно хорошо обставленных данных невелико и погрешность их самих твердо не может быть определена. Поэтому о величине Δ можно судить лишь с грубым приближением или в общих чертах. Так, в средних величинах § 78 нельзя ждать в среднем большей погрешности чем $\Delta = \pm 3$, но, вероятно, она не менее ± 1, а потому, приняв $\Delta = +2$, мы будем иметь некоторое понятие о порядке погрешности, но не об ее истинной величине. Если при этом предположим, что при пределах p_1 и p_2 разность нового значения s доходит до наибольшей $\pm\Delta$ в одну сторону, а в середине, т. е. при $(p_1 + p_2)\,0.5$ эта разность так же наибольшая, но в другую сторону, т. е. равна $\mp\Delta$, то мы будем иметь одно из наибольших изменений кривизны параболы и, следовательно, постоянных C, A и B, и в этом предположении легко найти, какие тогда совершаются с ними изменения. А именно изменение в C или c при этом будет $c = \dfrac{\pm\Delta\,(p_1^2 + 6p_1p_2 + p_2^2)}{(p_1 - p_2)^2}$, изменение в A или $a = \dfrac{\mp 8\Delta\,(p_1 + p_2)}{(p_1 - p_2)^2}$, а изменение в B или b опять будет с тем же знаком, как изменение C, и опять, как в остальных, в знаменателе будет квадрат разности пределов, а именно $b = \dfrac{\pm 8\Delta}{(p_1 - p_2)^2}$.[1] Здесь всего важнее заметить для нас, что изменения постоянных C, A и B пропорциональны Δ и обратно пропорциональны квадрату разности пределов, т. е. будут тем больше, чем погрешность больше, но уменьшаются очень быстро по мере возрастания разности пределов применимости параболы, а потому тем точнее

[1] Вывод этот основывается на решении трех, по условию задачи составленных, равенств: $\pm\Delta = c + ap_1 + bp_1$; $\mp\Delta = \dfrac{c + a\,(p_1 + p_2)}{2} + \dfrac{b\,(p_1 + p_2)^2}{4}$; $\pm\Delta = c + ap_2 + bp_2$. В этом решении, однако, остается недоказанным невозможность еще бо́льших уклонений, а потому и необходимо строгое решение. То, которое доставил проф. Марков, показывает, что в нашем конкретном случае, когда β отрицательно и более или $= -1$, наше решение точно, но могут быть случаи, когда оно будет неприложимо.

определяются, чем больше область параболы. Если сделаем другое отдельное допущение, например, в одном пределе допустим изменение $+\Delta$, в другом $-\Delta$, а в средине 0, то получим: $c = \frac{\pm\Delta(p_1+p_2)}{p_1-p_2}$; $a = \frac{+\Delta^2}{p_1-p_2}$; $b=0$. Если примем и еще некоторые иные предположения, — всё получаем, особенно для B, изменения, очевидно, меньшие, чем в первом предположении, а если примем при этом $\Delta=2$, то несомненно, что значения B не будут отличаться от ранее найденного более чем на величины $\frac{\pm 8\Delta}{(p_1-p_2)^2}$ или $\pm 16(p_1-p_2)^2$. Если же знаем предел изменений B, узнаем и возможные изменения других постоянных.

Приложим эти понятия к решению вопроса о том: существуют ли разрывы в прямолинейных производных $\frac{ds}{dp}$ спирта. За исход возьмем параболу (III), как обширнейшую, а потому наиболее точно определяемую, судя по вышесказанному (p_1-p_2 — для нее наибольшая величина). Очевидно, что в ее области $\frac{ds}{dp} = -17.549 - 0.08866\,p$, и так как погрешность в определении B, или -0.04433, не превосходит при $\Delta=2$, $p_1=88.5$ и $p_2=46$ величины $\frac{\mp 8\Delta}{(p_1-p_2)^2} = \mp 0.008859$, следовательно на $2B$ может достигать ∓ 0.01772. При этом изменении наклонения производной, очевидно, не может сохраниться ее постоянное A. Но общее изменение в A и $2B$ не может изменить сумму производных более чем на $\pm 2\Delta$, потому что иначе бы уд. вес изменился бы для предельных процентов более чем на Δ, а потому простейшее предположение, которое следует допустить, состоит в том, что прямолинейная производная, изменяя свой уклон, сохранит в средине свое первоначальное положение, т. е. $A + B(p_1+p_2) = A + a + (B+b)'(p_1+p_2)$, а отсюда $a = -b(p_1+p_2) = \frac{\pm 8\Delta(p_1+p_2)}{(p_1-p_2)^2}$[1] $= +1.192$. Следовательно, производная (III) $\frac{ds}{dp}$ может меняться от $-18.7 - 0.106p$ до $-16.36 -$

[1] Это значение a совершенно то же, что и в предшествующем случае.

—0.071 p.[1] Но если такое изменение происходит, то все же при пределах p_1 и p_2 изменение производной не может превосходить $+\Delta$. Так, при 46% оба крайних предела возможной изменчивости дают близкие величины $\frac{ds}{dp}$. Низший предел дает —23.6, а высший 19.6, а по действительной формуле (—17.549 — 0.08866p) $\frac{ds}{dp} = -21.6$, следовательно, ясно, что уклонения в производной не могут быть больше $\pm\Delta$. В этом можно убедиться, перенося начало координат в пределы p_1 и p_2. А потому можно принять как лемму: *Если переменная* (уд. вес) *y выражается параболою $y = C + Ax + Bx^2$ от переменной* (процентного состава) *x, с точностию Δ, то и производная $\frac{dy}{dx} = A + 2Bx$ выражается с тою же точностию Δ*. Следовательно, в нашем примере точность, с какою известна производная $\frac{ds}{dp}$, не больше точности, с какою известен уд. вес. Другими словами, только те разрывы сплошности прямолинейных производных, которые слишком в два раза превосходят возможные в уд. весе погрешности, можно признать как несомненные. Так, разрыв при H^2SO^4 достигает величины от —20.4 до +129, следовательно = 149, а погрешность уд. веса здесь никак не более ± 2; следовательно, разрыв этот несомненен. Посмотрим, каковы величины разрывов в спирте. Мы обозначаем величину разрывов так: идя от воды до предела применимости данной параболы, определяем при нем $\frac{ds}{dp}$ и эту величину вычитаем из величины $\frac{ds}{dp}$, при том же пределе получающейся, но отвечающей другой параболе. Так, например, по параболе (II) при 46%; $\frac{ds}{dp} = -22.06$, а по (III) = —21.62, следовательно, разрыв = +0.44. Его величина, очевидно, менее возможных погрешностей в определении уд. веса, а потому этот разрыв нельзя признать за несомненно существующий, и можно так изменить коэффициенты

---

[1] Действительный расчет, произведенный в предшествующем параграфе, показывает, что в самом деле производная ни разу не переходила в области III указанных предельных значений.

парабол (II) и (III), что он совершенно исчезнет, а чрез то не введется в уд. весах чувствительной погрешности. Еще более справедливо это замечание для первого разрыва, отвечающего $C^2H^6O + 12H^2O$, потому что по параболе (I) здесь $\frac{ds}{dp} = -11.116$, а по (II) $= -10.974$, следовательно, величина разрыва всего только -0.15. Для третьего определенного раствора $3C^2H^6O + H^2O$ обе производные суть -25.39 и -26.45, размер разрыва, здесь $= +1.06$, а так как погрешность в уд. весе достигает в этой области, вероятно, не меньшей величины, чем 1, то и этот разрыв нельзя считать несомненным.

Словом, в пределе точности существующих определений для спирта, быть может, и нельзя признать разрывов сплошности прямолинейных производных, а тогда вместо разрывов получатся переломы прямолинейных производных. Основной гипотезы нашей такое допущение не нарушает, а потому посмотрим на те следствия, какие произойдут, если допустить: 1) что прямолинейные производные $\frac{ds}{dp}$ пересекаются (разрывов нет) и 2) что место их пересечения отвечает тем же определенным соединениям, при которых пересекаются сами параболы.[1]

Исследуем в этом отношении прежде всего место встречи парабол (II) и (III), относящееся к $p = 46$, и примем, что (III) есть именно та, которую мы выше нашли: $s = 10166.6 - 17.549p - 0.04433p^2$, а станем искать вторую параболу $s = C_2 + A_2p + B_2p^2$ при указанных предположениях. Так как параболы пересекаются при 46%, то очевидно, что тогда уд. веса одни и те же, следовательно, $9265.7 = C_2 + A_2 \cdot 46 + B_2 \cdot 2116$. Производная $\frac{ds}{dp}$ при 46% по параболе (III) $= -21.6233$, и если производные пересекаются при 46%, то $A_2 + B_2 \cdot 92 = -21.6233$, откуда определяем A_2 и вставляем в предшествующее равенство: $10260.4 = C_2 - B_2 \cdot 2116$. Взяв (§ 78) уд. вес при 20% и подставляя значение A_2, получаем

[1] Мы, следовательно, признаем также отсутствие разрыва сплошности в изменении уд. весов, но и это еще нельзя считать строго доказанным и общим, хотя это более вероятно, чем допущение разрыва в изменении производных.

другое равенство: $10140.4 = C_2 - B_2 \cdot 1440$, а из этого и предшествующего равенства $B_2 = -0.177$. Взяв уд. вес для 30%, получаем $B_2 = -0.036$. Взяв уд. вес для 40%, получаем $B_2 = -0.164$. Так как значение B сильно изменяется, а не остается постоянным, то и очевидно, что испытываемая гипотеза не приложима. Следовательно, ныне нет основания допустить вместо разрывов сплошности производных только их переломы, хотя в растворах спирта разрывы и малы. В этом можно убедиться и многими другими способами. Так, я пробовал принять средние значения производных в местах разрыва[1] и затем испытывал единовременное допущение отсутствия разрывов сплошности во всей (от 0 до 100%) производной[2] и пришел к тому результату,

[1] При 17.56% производные по (I) и (II) столь близки, что здесь допущение перелома на месте разрыва вполне возможно.

[2] При этом предположении я шел двумя путями. При одном составил 12 уравнений с 12 коэффициентами четырех парабол, именно 6 уравнений прямо составлены были по уд. весам для 0, 20, 40, 60, 80 и 100%, 3 уравнения получены на основании пересечения парабол при p_1, p_2 и p_3 (процент определенных соединений) и три на основании пересечения в этих точках производных. Другой способ расчета я основал на том, что при указанных предположениях уд. вес есть сумма определенных интегралов:

$$s = s_0 + \int_0^{p_1} (A_1 + 2B_1 p)\, dp + \int_{p_1}^{p_2} (A_2 + 2B_2 p)\, dp + \int_{p_2}^{p_3} (A_3 + 2B_3 p)\, dp + \int_{p_3}^{100} (A_4 + 2B_4 p)\, dp,$$

где s_0 есть уд. вес воды, а полный (до 100) интеграл даст уд. вес безводного спирта. Для определения искомых коэффициентов взяты были при p_1, p_2 и p_3 и при 100% уд. веса и производные. Оба способа расчета дали близкие результаты и показали, что уклонения в уд. весе для промежуточных (не взятых в расчет) значений p получаются бо́льшими, чем можно допустить по пределу возможных погрешностей, но, если допустить погрешность до ±3 или 4, то гипотезу принять можно. Я не решился сделать подобное допущение, но не решаюсь резко отвергать возможность ее приложения. Во всяком случае есть места, например, при $p_1 = 17.56\%$ (для серной кислоты при $H^2SO^4H^2O$), в которых и ныне можно смело применить гипотезу, но за отсутствием точного доказательства и общности думаю, что решение этого частного вопроса должно оставить будущим исследованиям.

что, признавая погрешность в уд. весах и производных не более ± 2, ныне нельзя допустить сплошности (отсутствия разрывов) даже для растворов спирта. Однако главным поводом допущения разрывов служит H^2SO^4 при ее переходе в соединение с водою и с SO^3. Здесь, быть может, не излишне упомянуть о том, что этилен C^2H^4 и эфир $(C^2H^5)^2O$ относятся к спирту C^2H^6O так же, как серный ангидрид SO^3 и пиросерная кислота $(SHO^3)^2O = H^2SO^4SO^3$ к серной кислоте H^2SO^4, хотя здесь развита способность прямого реагирования с водою, которой нет вовсе у этилена и эфира. Если прибавлять к спирту эфира (уд. вес при $\frac{15°}{4°}$ близок к 7140), то уд. вес так бы изменялся с возрастанием содержания эфира, что, выразив состав процентами спирта, как это сделано в серной кислоте, мы получили бы $\frac{ds}{dp}$ близким к —36, а в сторону воды $\frac{ds}{dp}$ при безводном спирте около —31. Следовательно, у спирта разрыв сплошности будет мал даже тогда, когда мы перейдем к эфиру, т. е. к такому ангидридному раствору, при котором у серной кислоты разрыв сплошности $\frac{ds}{dp}$ огромный. На основании этих соображений и попыток я думаю, что должно признать даже для спиртовых растворов существование разрывов сплошности производных $\frac{ds}{dp}$, хотя эти разрывы очень невелики по своим размерам. Если это заключение признать, то параллелизм отношения спирта и серной кислоты к воде будет полный, вся разница будет состоять лишь в том, что: 1) серная кислота тяжелее, а спирт легче воды, 2) серная кислота имеет большее сродство к воде, чем спирт, и 3) соединения с водою, обоими веществами образуемые, имеют своеобразный, особый состав. Но если тригидрат и тому подобные соединения серной кислоты с водою, поныне не уединенные, можно надеяться получить как самостоятельные определенные соединения при значительном холоде, то эта надежда также существует и по отношению соединений $C^2H^6O + 12H^2O$, $C^2H^6O + 3H^2O$ и $3C^2H^6O + H^2O$. А потому считаю очень полезным сделать опыты этого рода, если получу возможность иметь под

руками все необходимое для удержания на некоторое время постоянных низких температур, примерно до —120—130°. По смыслу всего того, что мы видим в растворах, надо думать, что они суть ничто иное, как продукты диссоциации или распада немногих определенных соединений, в растворах находящихся, а потому из растворов эти соединения должны выделяться в условиях, диссоциацию нарушающих, т. е. при низких температурах.

§ 87. Если бы спирт (уд. вес означим s_1), растворяясь в воде (уд. вес s_0), изменял ее плотность пропорционально своему содержанию, которое мы выразим теперь чрез $P = \frac{p}{100}$, то уд. вес изменялся бы по прямой линии: $s = s_0(1 - P) + s_1 P = s_0 - (s_0 - s_1)P$ и производная $\frac{ds}{dP}$ была бы равна постоянной $-(s_0 - s_1) = -9991.6 + 7936.6 = -2055$. А в действительности производная или более этой, до того, что при P_1 или $C^2H^6O\ 12H^2O$ она $= -1105$, то ниже ее до того, что при $P = 1$ она $= -3097$. Действительное общее среднее, конечно, будет —2055, но и среднее двух указанных предельных значений мало от него отличается, потому что $= -2101$. Если, с другой стороны, мы представим, что спирт растворяется в воде без сжатия, т. е. если будет прилагаться равенство: $\frac{P}{s_1} + \frac{1-P}{s_0} = \frac{1}{s}$ или $s = \frac{10000}{1\,0008 + 0.2592\,P}$, то производная $\frac{ds}{dP}$ была бы равна $\frac{-2592}{(1\,0008 + 0.2592\,P)^2}$, а потому при $P = 0$ (вода) была бы $= -2588$, а при $P = 1$ (спирт) была бы $= -1633$.[1] В действительности же мы видим совершенно иное: при воде производная около —1800, а при спирте около —3100, но истинные величины производных, изменяющихся с содержанием спирта, представляют величины тех же порядков, как и выше разочтенные. Это обстоятельство имеет свое значение, показывая, что в растворах действуют силы, сравнительно с обычными химическими, слабые, от механических мало отличающиеся. В этом легко убедиться, взяв данные Дюпре и Пэджа для сжимаемости (§ 75) растворов, содержащих от 50 до 80% спирта (из

[1] Среднее этих пределов $= 2110$ близко к предшествующим средним.

области III), и применяя способ рассуждения тот самый, как в § 29. Давление в атмосферах выразится для 50% 762, для 60% 621, для 70% 497 и для 80% 350 атм.[1] Например, для 50% уд. вес $= 9179$, сжатие на 1 объем происходящего раствора будет $(0.0001004 + P \cdot 0.0000259)s - 1 = 0.0372$, а коэффициент сжимаемости на 1 атм. 0.0000488, следовательно, происходящее сжатие отвечает 762 атм. В области (II) получается для 20% 569, для 30% 835, для 40% 865 и для 45% 833 атм. Очевидно, что некоторому раствору, содержащему около 40%, отвечает наибольшее давление, но и оно невелико, менее 900 атмосфер, а даже у NaCl оно доходит до более значительного. Слабые же силы притяжения не могут, даже при значительной сжимаемости, очень много изменить плотностей. По этой причине производные $\frac{ds}{dp}$ для растворов спирта близки к средней —2055 и мало заходят за пределы —1600 и —2500. По этой же, надо думать, причине параболические коэффициенты очень часто близки к указанным величинам. Так, для области (I), если вместо p мы вставим $P = \frac{p}{100}$, парабола примет вид $s = 9991.6 - 1799.1\,P + 1958\,P^2$. Прилагая выше (§ 86) указанные понятия для определения размера возможных погрешностей параболических коэффициентов, найдем, что для коэффициента при P возможна погрешность до ± 91, а при P^2 — до ± 519, если в уд. весе погрешность допустить ± 2. Если же к —1799 прибавить $+91$, а к $+1958$ прибавить 519, то получим —1708 и $+1439$, из чего можно думать, что оба коэффициента, хотя имеют противоположный знак, — численную величину представляют ту же $= B$. Тогда в области (I) $s = s_0 - BP + BP^2 = s_0 - BP(1 - P)$. Если бы это было так, то можно было бы понять множитель $P(1 - P)$ как произведение действующих масс,

[1] Числа эти довольно близко выражаются прямою: 1448—13.7p, потому что она дает, для $p = 50$, 60, 70 и 80% следующие давления: 763, 626, 489 и 352 атм. Поэтому при 46% давление $= 818$ атм. Быть может, что и в других областях между определенными соединениями, открываемыми при изучении производных, также будет существовать прямолинейное выражение для этого и ему подобных дифференциальных свойств.

потому что P есть масса спирта, а $(1-P)$ — масса воды, в растворе содержащейся, а надо именно ждать, что если в растворах есть химическое воздействие воды, спирта и немногих определенных между ними соединений, то в выражение его свойств взойдут произведения действующих масс, как они входят в равенства, химические равновесия выражающие. Однако, с другой стороны, в области (I) воду в виде частиц воды ждать должно, но спирта в виде безводного ожидать нельзя, а он будет преимущественно, если не исключительно, в виде частиц предельного для этой области соединения $C^2H^6O + 12H^2O$, а потому на место водяного множителя $(1-P)$ должно ждать иной, так как часть воды взойдет в гидрат, а это должно повести к тому, что вместо 1 взойдет некоторое постоянное, меньшее чем 1, которое означим чрез q, а тогда получим $s = s_0 - qBP + BP^2$, что в действительности и найдено выше, потому что $qB = 1799$, а $B = 1958$. Таким образом, можно, хотя до некоторой степени, понять причину той параболической зависимости, которая управляет уд. весами растворов, и ждать тех различий коэффициентов при P и P^2, которые вытекают из наблюдений. Хотя, судя по сказанному, мало вероятности ждать одинаковости величины коэффициентов при P и P^2, тем не менее считаю не излишним доказать числами, что этого равенства ныне допустить даже в области (I) нет основания. Сделав указанное допущение, придав формуле вид $s = s_0 - BP(1-P)$ и взяв средние данные (§ 78) для 0, 5, 10 и 15%, способом наименьших квадратов получаем $s_0 = 9989.7$ и $B = 1749$, но эти постоянные мало допустимы, потому что для воды дают слишком малый уд. вес. Если же уд. вес признать за 9991.6, то формула оказывается, очевидно, не подходящею, потому что для 5% дает $B = 1837$, для 10% $B = 1793$ и для 15% $B = 1745$, т. е. величина B постоянно падает. Можно, конечно, принять среднее сообразно весу данных $= 1776.3$, но и тогда (например, при 5% $s = 9907.2$) разность опыта от расчета будет более возможных погрешностей. Таким образом, можно считать доказанным, что коэффициенты A и B в параболе (I) $s = s_0 - AP + BP^2$ не равны между собою, а именно A меньше B.

Если мы теперь перейдем к другому концу растворов, т. е. к безводному спирту или к области параболы (IV), то для параллелизма с (I) должны выразить состав здесь содержанием воды Q в единице веса раствора. Тогда (IV) получит вид: $s = 79.36.1 + 3096.8Q - 1958Q^2$, или $s = s_1 + AQ - BQ^2$. Здесь очевидно прежде всего, что знаки при A и B, как и следует ждать, вышли противные и иные, чем в (I), потому что прибавка воды (Q) к спирту его уд. вес увеличивает, тогда как прибавка спирта (P) к воде уменьшает. Неравенство A и B здесь очень значительно. Если допустим погрешность в уд. весе $= \pm 2$, то в A может быть погрешность до ± 140, а B ∓ 1212, а при такой погрешности A и B могут приравняться, а потому я и здесь считал полезным испытывать возможность формулы с равными A и B, т. е. $s = s_1 + B(1 - Q)Q$.

Взяв данные для 100, 95 и 90%, т. е. для $Q = 0$, 0.05 и 0.1, по способу наименьших квадратов получаем $s = 7935.7 + 3209.7Q(1 - Q)$. Эта парабола дает для безводного спирта немного меньший уд. вес, чем средний, но все еще не такой малый, как у Сквиббов. Для 95% получается больший уд. вес (8088), чем средний (8087), но разность невелика и допустима, равно как и для 90% (среднее 8225.0, парабола 8224.6), а потому для параболы (IV) можно принять равенство коэффициентов при Q и Q^2 с бóльшим правом, чем для (I). Если же принять для параболы (IV) предшествующее значение постоянных и выразить ее обычным способом (по p), то получим $s = 7935.7 + 32.097p - 0.32097p^2$. В этом виде различие от первоначальной параболы ($s = 9074.9 + 8.192p - 0.1958p^2$) так резко, что достаточно одного побочного примера, чтобы убедиться, помимо общего решения вопроса о погрешностях параболических коэффициентов, в возможности удовлетворения имеющимся средним данным многими параболами, дающими, однако, почти тождественные уд. веса и производные $\frac{ds}{dp}$ в данной области. Так, при новом виде параболы (IV) производная при 90% $= -25.68$, при 100% $= -32.10$, а прежний ее вид даст $\frac{ds}{dp}$ при 90% $= -27.05$, при 100% $= 30.97$,

разность обоих значений $= +1.37$ и -1.13, т. е. не превосходит возможных погрешностей опытного определения уд. весов и производных $\frac{ds}{dp}$.

Чтобы идти еще далее в этом направлении, мы должны, однако, перейти от парабол (I) и (IV), область которых мала, к (II) и (III), у которых область приложения велика, а потому и точность определения параболических постоянных значительна, так как мы выше (§ 86) видели, что погрешность их обратно пропорциональна квадрату разности пределов приложимости. При этом в обеих параболах изойдем из общего их предела или из состава, отвечающего точке их пересечения, т. е. 46% или $P = 0.46$. Перенося в эту точку начало координат для параболы (III), имеем $s = 9265.7 - 2162.7(P - 0.46) - 443.3(P - 0.46)^2$. Так как теперь предел приложимости этой параболы будет от $(P - 0.46) = 0$ до $+0.425$, то возможные погрешности в трех постоянных, при допущении $\Delta = 2$, суть: ± 2.0, ± 37 и ± 88, а потому равенства коэффициентов здесь быть не может ни в каком случае. Притом здесь оба коэффициента при первой и второй степени получались не только разными по величине, но и отрицательными, тогда как в (I) и (IV) они имели разные знаки. Парабола (II) при исходе от 46% получает вид $s = 9265.7 - 2211.1(P - 0.46) - 1958.0(P - 0.46)^2$. Так как пределы этой параболы суть от $P - 0.46 = 0$ до -0.284, то при $\Delta = 2$ в ее постоянных возможны погрешности ± 2.0, ± 57 и ± 200, а поэтому здесь возможно равенство коэффициентов при первой и второй степени переменной.

Предшествующее рассмотрение сделано мною только для той цели, чтобы, во-первых, оправдать возможность того допущения равенства некоторых коэффициентов, которое сделано нами в § 85 при выводе параболических формул, во-вторых, для того, чтобы убедиться в степени общности допущения равенства некоторых коэффициентов, а в-третьих, чтобы разобрать пути, при помощи которых возможно дальнейшее изучение предмета, т. е. достижение точного ответа на задачу: даны плотности воды и спирта и

состав тех определенных соединений, которые между ними происходят, требуется определить уд. веса всяких спиртовых растворов. Мне кажется, что при дальнейшем изучении предмета подобная задача может оказаться или решимою, или поставленною неправильно и напрасно. Первое будет тогда, когда все дело растворения, хотя бы даже связанное с образованием определенных соединений, окажется все-таки по существу чисто механическим, а второе окажется, когда станет необходимым признать особое химическое воздействие в каждом случае, между каждыми двумя определенными соединениями. Здесь кроются источники решения задачи растворения. Но я думаю, что ныне еще рано приступать, нужны еще многие добавочные данные, и потому оставляю эту сторону предмета до предстоящих усовершенствований изучения и до времени возможности построения теории растворов. То, что мною найдено, составляет не более, как гипотезу — прямолинейности производных $\frac{ds}{dp}$, а все остальные (разрывы сплошности в $\frac{ds}{dp}$, ограничение определенными соединениями и одинаковость некоторых коэффициентов) гипотезы суть не более, как добавочные предположения, находящиеся в связи с основным положением (прямолинейностию производных), но настолько от него независимые, что их изменение или даже устранение не может колебать основной гипотезы.

На основании того, что мы нашли в этом и предшествующем параграфе, следует оставить те 4 параболические формулы, которые мы нашли в § 85, хотя должно видеть, что они при дальнейшем изучении предмета могут претерпеть значительные изменения в абсолютных величинах своих постоянных C, A и B с тем условием, чтобы при новых постоянных уклонения от находимых уд. весов и производных в данном пределе применимости оставались не превосходящими погрешности, возможной в уд. весах. Допустив, например, при известных условиях, равенство постоянных A и B в параболе (IV), мы получили для нее выражение, совершенно иное на вид, чем нами принятое. Из всех постоянных,

судя по способу нахождения и по величине области, наиболее точно найденными должно считать постоянные параболы (III): $s = 10166.6 - 17.549p - 0.04433p^2$ или $s = 10166.6 - 1754.9P - 443.3P^2$. Здесь, например, можно допустить, что $4B = A = -1763$, потому что это изменение коэффициентов лишь очень мало влияет на согласие с опытами, но ныне нет твердых оснований сделать подобное допущение, а потому оно было бы новою гипотезою, ни на что не опирающеюся. В своем же исследовании я стараюсь по возможности избегать напрасных гипотез, потому что считаю особенно настоятельным хотя бы не полное, а лишь первичное обобщение фактов, которое по сих пор вижу только в двух нами испытанных предположениях: во-первых, в существовании среди растворов «особых точек», отвечающих определенным соединениям, а во-вторых, — в прямолинейности производных $\frac{ds}{dp}$. Можно видеть, испытать и указать их взаимную связь, признав, что прямолинейность ограничивается именно определенными соединениями, но и эту связь нельзя считать столь несомненною, как, например, прямолинейность производных.

§ 88. Предшествующее касается уд. веса растворов спирта при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$. Теперь мы перейдем к изменению уд. весов и параболических постоянных при перемене температур, потому что для спиртовых растворов есть достаточный запас сведений об этом предмете, хотя точность данных здесь уже не так велика, как для 15°.

Мы изображали (§§ 71—77) данные об изменении уд. веса с температурою формулами $S_t = S_0 + A_p t + B_p t^2$, т. е. за исход принимали уд. вес при $0^\circ = S_0$, а теперь возьмем исходом уд. вес при 15°, который и означим, как выше, чрез S. Тогда коэффициенты при t и t^2 изменятся, и их в этом виде означим чрез D и E, т. е. примем $S_t = S + D(t - 15) + E(t - 15)^2$. Очевидно, что $S = S_0 + A_p \cdot 15 + B_p \cdot 15^2$, что $D = A_p + 30B_p$ и что $E = B_p$, а потому мы можем отдельно изучить перемену D и E с переменою состава, как мы изучили выше изменение S с переменою состава.

Величина D имеет реальное значение температурной производной от уд. веса при 15°, т. е. $D=\frac{ds}{dt}$ при 15°.[1] В самом деле, если $S_t=S+D(t-15)+E(t-15)^2$, то при t производная $\frac{ds}{dt}=$ $=D+2E(t-15)$, следовательно, при $t=15°$ $\frac{ds}{dt}=D$. Это замечание в том отношении важно, что, например, от Дюпре и Педжа (§ 75) нельзя взять других сведений о температурных изменениях, как только данные для $\frac{ds}{dt}$ при 15°, и, следовательно, при нахождении средних вероятных значений D можно принять во внимание их данные и через то получить более сведений о предмете. На основании предшествующих замечаний делаем в прилагаемой таблице свод сведений об изменении величин D и E с переменою состава p. Для удобства печати знак — (минус) везде отброшен как при D, так и при E, т. е. принято, что

$$S_t=S-D(t-15)-E(t-15)^2.$$

Для получения данных, относящихся к процентным содержаниям (чрез 5%), взятым в таблице, пришлось сведения всех наблюдателей подвергнуть отдельному интерполированию и регулированию, результат которых приведен в прилагаемой таблице. Данные для воды взяты из § 12. Для вывода средних «вес» данных Рекнагеля принят = 4, моих = 3, Гильпина = 2, Дюпре и Педжа = 1 и Сквиббов = 1.

Данные для изменения уд. веса, считая от $\frac{15°}{4°}$ по формуле $S_t=S-D(t-15)-E(t-15)^2$ [см. табл. на стр. 779].

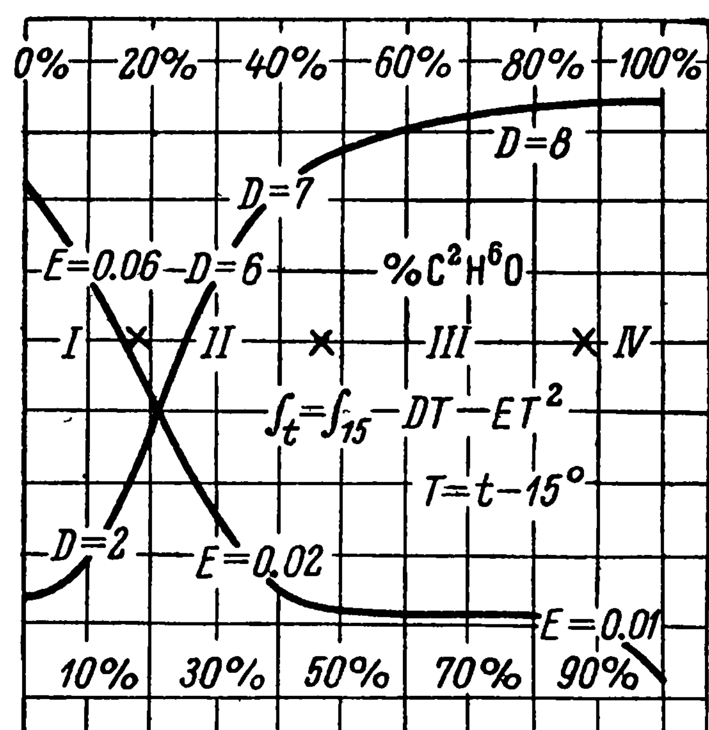
Степень доверия, или погрешность, средних чисел, данных в таблице, весьма неодинакова для D и E и для разных областей. Так, в области (III) средняя квадратическая погрешность для 50 и 80% для $D=\pm 0.08$, а для $E=$ около $\pm$ 0.0025, а в области (I) есть наблюдения одного Гильпина, а его погрешность, по всей вероятности, много более предшествующей. Таким образом, взвешивая всю совокупность данных, можно полагать, что в сред-

[1] Т. е. изменение уд. веса около 15° при перемене температуры на 1°.

% безводного спирта p	Величина $D = \frac{ds}{dt}$ при 15° Гильпин	Менделеев	Реннагель	Дюпре и Педж	Сквибб	Среднее D	Величина E Гильпин	Менделеев	Реннагель	Среднее E
0	—	—	—	—	—	**1.47**	—	—	—	**0.072**
5	1.61	—	—	—	—	**1.61**	0.064	—	—	**0.064**
10	1.86	—	—	2.07	—	**1.93**	59	—	—	**0.059**
15	2.56	—	—	—	—	**2.56**	52	—	—	**0.052**
20	3.94	—	—	3.95	—	**3.94**	42	—	—	**0.042**
25	5.03	—	4.95	—	—	**4.98**	31	—	0.030	**0.030**
30	5.92	—	6.08	6.03	—	**6.03**	24	—	22	**0.023**
35	6.66	6.56	6.68	—	—	**6.64**	19	0.022	16	**0.019**
40	7.14	7.12	7.16	7.33	7.12	**7.16**	16	18	12	**0.015**
45	7.53	7.60	7.54	7.66	7.51	**7.56**	14	16	11	**0.013**
50	7.83	7.82	7.77	7.95	7.71	**7.81**	15	13	10	**0.012**
55	7.92	7.99	7.95	—	7.86	**7.95**	16	11	10	**0.013**
60	8.08	8.21	8.09	8.16	8.06	**8.12**	16	9	10	**0.011**
65	8.27	8.23	8.19	—	8.17	**8.25**	16	9	9	**0.011**
70	8.37	8.30	8.27	8.52	8.27	**8.32**	15	11	9	**0.011**
75	8.45	8.43	8.33	—	8.36	**8.40**	14	14	8	**0.011**
80	8.48	8.50	8.42	8.62	8.40	**8.47**	13	15	8	**0.011**
85	8.48	8.55	8.46	—	8.44	**8.49**	12	16	7	**0.011**
90	8.48	8.54	8.48	8.61	8.42	**8.50**	11	14	6	**0.010**
95	—	8.48	8.42	—	8.46	**8.45**	—	11	4	**0.007**
100	—	8.49	8.38	8.60	8.38	**8.44**	—	5	2	**0.003**

нем выводе D есть погрешность не менее ± 0.05, но не более ± 0.20, а для E погрешность не менее ± 0.002, не более 0.010. Эти величины погрешностей, взяв их меньшее значение, повлекут за собою в уд. весе разности не бо́льшие, чем ± 3.3, если даже взять температуры —15 и +45°, т. е. наиболее удаленные (на 30°) от 15°, но при большем значении этих погрешностей может оказаться погрешность в отдельном случае до ± 10, даже ± 12. А так как мы отдельные средние данные сводим в областях применимости парабол в параболические формулы, то надо думать, что в вычисляемых плотностях ошибка уд. веса против действи-

тельности не будет превосходить ± 4, но уклонения в отдельных случаях от средних данных опыта могут превосходить эту последнюю не только в два, а даже больше того раз, если взять крайние температуры, удаленные от 15°. Что касается до температур обыкновенных, от 0 до 25°, то здесь точность данных для D и E такова, что они не введут большей погрешности, чем та, которая имеется в уд. весах при 15°, а именно ± 2 в общем среднем.



Изменение температурных коэффициентов D и E с процентным составом спиртовых растворов.

В указанных пределах погрешности не подлежит сомнению, что как D, так и E выражаются в отдельных вышеуказанных областях строго параболами

$$D = C' + A'p + B'p^2$$

и

$$E = C'' + A''p + B''p^2,$$

и гранями раздела, или точками пересечения, отдельных парабол служат именно те самые соединения $C^2H^6O + 12H^2O$, $C^2H^6O + 3H^2O$ и $3C^2H^6O + H^2O$, которые разделяют параболы, уд. весу при 15° отвечающие. Так, для значений D очевидно, что в области (I) (от $p = 0$ до $p = 17.56\%$) кривая обращена выпуклостию к оси p, в области (II) выпуклость опять велика, но обращена в обратную сторону, в области (III) (от 46 до 88.46%) изменения слабы, и выпуклость мала, но D все растет, хоть слабо; наконец в области (IV) изменения и выпуклость малы, а значения D падают. Совершенно то же в E. В области (I) изменения быстры, а выпуклость обращена к оси p, в области (II) E еще довольно велико, но к оси p обращена выпуклость, а не вогнутость, в области (III) E постоянно, в пределе возможных погрешностей, а (в IV) E быстро уменьшается, и выпуклость кривой обращена к оси p, как все это видно на прилагаемой диаграмме, где нанесены обе кривые для D и E.

§ 89. Для исхода расчетов берем опять длиннейшую из областей (III) и ее рассчитываем независимо от остальных областей.

	Данное	Расчет	Данное	Расчет
$p = 46\%$	$D = -$	7.639	$E = -$	0.012
50	7.81	7.79	0.012	0.012
55	7.95	7.96	13	12
60	8.12	8.11	11	12
65	8.25	8.25	11	11
70	8.32	8.33	11	11
75	8.40	8.42	11	11
80	8.47	8.47	11	11
85	8.49	8.51	11	11
88.46	—	8.526	—	0.0105

Разочтенные величины найдены по параболам:

$$\left.\begin{aligned} D &= 4.89 + 0.080p - 0.00044p^2, \\ E &= 0.014 - 0.00004p. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III)}$$

В этой области, как видно, расчет совершенно точно согласуется с средним выводом опыта. Переходя к области (IV), мы берем за исход D и E для 88.46%, как пограничного состава:

	$p = 88.46$	90	90	100%
D данное	8.526	8.50	8.45	8.44
D расчет	8.526	8.51	8.47	8.44
E данное	0.0105	0.010	0.007	0.003
E расчет	0.0105	0.010	0.007	0.003

$$\left.\begin{aligned} D &= 10.33 - 0.031p + 0.00012p^2, \\ E &= -0.162 + 0.00425p - 0.000026p^2. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV)}$$

Точная приложимость этих парабол к области (IV) определяется ее относительно малыми размерами. Приложимость к области (II) менее полна, между прочим, потому, что здесь

нет той численности наблюдений, какая имеется для областей (III) и (IV):

$p=$	20	25	30	35	40	45	46%
Дано $D=$	3.94	4.98	6.03	6.64	7.16	7.56	7.64
Расчет	3.87	5.00	5.96	6.70	7.25	7.59	7.64
Дано $E=$	0.042	0.030	0.023	0.019	0.015	0.013	0.012
Расчет	0.041	0.032	0.025	0.019	0.015	0.013	0.012

$$\left.\begin{aligned} D &= -2.71 + 0.409p - 0.0040p^2, \\ E &= 0.092 - 0.0032p + 0.000032p^2. \end{aligned}\right\} \quad \text{(II)}$$

По этим параболам при $p = 17.56$ $D = 3.24$ и $E = 0.046$, а потому для области (I), где данные наименее полны, имеем:

$p=$	17.56	15	10	5	0%
Дано $D=$	3.24	2.56	1.93	1.61	1.47
Расчет	3.24	2.70	1.93	1.52	1.47
Дано $E=$	0.046	0.052	0.059	0.064	0.072
Расчет	0.046	0.050	0.059	0.066	0.072

$$\left.\begin{aligned} D &= 1.47 - 0.0265p + 0.007249p^2, \\ E &= 0.072 - 0.00106p - 0.000024p^2. \end{aligned}\right\} \quad \text{(I)}$$

Таким образом, во всех областях параболическая зависимость для D и E настолько же оправдалась, насколько и для S, или уд. веса $\frac{15^\circ}{4^\circ}$. Но так как степень точности и полноты наблюдений в двух последних областях (I) и (II) меньше, чем в двух остальных, то немудрено, что применимость оказалась при этом менее полною, хотя нигде нет уклонений, превосходящих возможные погрешности. Особенно примечательна точность применения к коэффициенту E, что весьма важно в том отношении, что он не переменяется при перемене исходной температуры.

Итак, в растворах спирта и воды должно отличить четыре области. Область (I) от воды до соединения $C^2H^6O + 12H^2O$, содержащего 17.557 весовой части спирта. Для этой области данные менее точны (конечно, помимо данных для воды), а потому

и в коэффициентах парабол здесь больше сомнительности, чем в коэффициентах других парабол.

Здесь:[1]

$$S = 9991.6 - 17.99p + 0.1958p^2 -$$
$$-(1.47 - 0.0265p - 0.00725p^2)(t-15) -$$
$$-(0.072 - 0.00106p + 0.000024p^2)(t-15)^2. \qquad (I)$$

Главную особенность этой области слабых растворов спирта составляет то, что здесь вторая производная имеет иной знак (+), чем первая (—), т. е. $\frac{ds}{dp}$ здесь представляют прямую восходящую, тогда как в других областях она нисходяща по мере возрастания p. Но для серной кислоты (§ 67) мы имеем такой же случай как в первой (близ H^2O), так и в последней (близ H^2SO^4) области. В зависимости от указанной особенности области (I) спиртовых растворов находится и та особенность слабых растворов спирта, что они при смешении с водою представляют расширение, а не сжатие. Так, например, 100 г 10%-го спирта занимают при 15° 101.716 куб. см. Если перемешать их с 100 г воды, объем которых = 100.084 куб. см, то произойдет не 201.800 куб.см, а 201.888 куб. см. Однако я не вдаюсь в область изучения объемных изменений спирта, потому что в прежних исследованиях Рудберга (1828) и Коппа (1841), а также

[1] Если за исходную температуру взять 0°, т. е. принять $s = S_0 + D_0t - F_0t^2$, то очевидно, что S_0, или уд. вес при $\frac{0°}{4°} = S + 15(D - 15E)$, а величина D_0 или $\frac{ds}{dt}$ при $0° = D - 30E$, величина же $E_0 = E$. Не делаю всего этого перечисления потому, что температура 15° чаще чем 0° принимается в алькоолометрии за исходную. Четыре параболы при 0° будут: 1) $s = 9998.5 - 18.15p + 0.310p^2$ (эта парабола наименее точна); 2) $s = 9807.0 + 2.758p - 0.262p^2$; 3) $s = 10236.6 - 16.340p - 0.0509p^2$ и 4) $s = 9266.3 + 6.767p - 0.1882p^2$. Эти формулы ясно показывают, что численные значения коэффициентов значительно изменяются с температурою. Мы допустили при 15° (§ 85) равенство B в параболах (I), (II) и (IV), оно не сохранилось при 0°, а потому это допущение, сделанное выше, не следовало делать.

в моих (1865) уже достаточно подробно обсужден этот предмет, и очевидно, что объемные изменения спирта при смешении его с водою представляют очень большую сложность, разбор которой потребовал бы, без особой выгоды для существа задач, нами преследуемых, продолжительного отступления.

Область (II) спирта, ограничиваемая, с одной стороны, раствором $C^2H^6O + 12H^2O = 17.557\%$, а с другой — $C^2H^6O + 3H^2O = 46\%$, определяется параболами

$$S = (9868.4 - 4.0975p - 0.1958p^2) - \\ - (-2.71 + 0.409p - 0.0040p^2)(t - 15) - \\ - (0.092 - 0.0032p + 0.000032p^2)(t - 15)^2. \qquad (II)$$

Для области (III) высшею гранью служит спирт состава $3C^2H^6O + H^2O = 88.462\%$:

$$S = 10166.6 - 17.549p - 0.04433p^2 - \\ - (4.89 + 0.080p - 0.00044p^2)(t - 15) - \\ - (0.014 - 0.00004p)(t - 15)^2. \qquad (III)$$

Наконец, для области (IV):

$$S = (9074.9 + 8.192p - 0.1958p^2) -, \\ - (10.33 - 0.031p + 0.00012p^2)(t - 15) -, \\ - (-0.162 + 0.00425p - 0.000026p^2)(t - 15)^2. \qquad (IV)$$

Таким образом, в спиртовых растворах должно признать пять определенных соединений:

	При $\frac{0^\circ}{4^\circ}$		При $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	
H^2O	$s = 9999$	$\frac{ds}{dp} = -18.2$	$s = 9992$	$\frac{ds}{dp} = -18.0$
$C^2H^6O + 12H^2O$	9774	$\begin{cases} -7.3 \\ -6.4 \end{cases}$	9736	$\begin{cases} -11.1 \\ -11.0 \end{cases}$
$C^2H^6O + 3H^2O$	9377	$\begin{cases} -21.3 \\ -21.0 \end{cases}$	9266	$\begin{cases} -22.1 \\ -21.6 \end{cases}$
$3C^2H^6O + H^2O$	9393	$\begin{cases} -25.3 \\ -26.5 \end{cases}$	8267	$\begin{cases} -25.4 \\ -26.4 \end{cases}$
C^2H^6O	8061	-30.9	7936	-31.0

Это сопоставление показывает прежде всего, что для всех указанных соединений, кроме $C^2H^6O + 12H^2O$, с переменою температуры производная $\frac{ds}{dp}$ изменяется очень мало, для воды же и безводного спирта остается в пределе погрешностей наблюдения и расчета совершенно постоянною.[1] Это значит, что и для промежуточных концентраций производная изменяется очень мало с температурою. Но для первого соединения $C^2H^6O + 12H^2O$ изменение ясно и столь быстро, что при пониженной температуре, именно около —20°, должно ожидать, что производная приравняется нулю. Иными словами, указанное явление дает уверенность в том, что с понижением температуры соединение $C^2H^6O + 12H^2O$ будет яснее и яснее выступать или индивидуализироваться и выкажется тем, что ему будет отвечать наибольшая плотность. Наименее различия в производной $\frac{ds}{dp}$ наблюдается для $3C^2H^6O + H^2O$, но так как для воды и безводного спирта производная остается также постоянною (или почти постоянною) при перемене t, то определенности состава $C^2H^6O + 3H^2O$ и $3C^2H^6O + H^2O$ не противоречит постоянство производной.

Дальнейшие исследования должны уяснить эту сторону предмета и тем, по моему мнению, дело изучения растворов значительно подвинется вперед. Ныне же нельзя быть уверенным, существует ли абсолютное постоянство $\frac{ds}{dp}$ или же величина производной только приближенно сохраняет свое значение. Полагаю, что для серной кислоты мы видим совершенно подобное же явление (§ 66) именно при $H^2SO^46H^2O$.

С другой стороны, вышеприведенное сопоставление показывает, что разрыв сплошности в пределе возможных погрешностей не возрастает с понижением температуры, так что и для других температур, как для 15°, есть повод думать, что либо разрывы

[1] Быть может, это указывает на законность немалого значения: производная $\frac{ds}{dp}$ сохраняет свое значение для слабых растворов при всех температурах. Требуется особое опытное исследование.

малы, либо вместо них, быть может, следует допустить лишь переломы прямолинейных производных.

Всего же важнее для нашей основной цели тот вывод, что с переменою температуры не нарушается ни прямолинейность производных, ни положение точек встречи этих прямолинейных производных. А это утверждает наши выводы более, чем накопление многих примеров, тем более, что расширяемость спиртовых растворов очень значительна.

Если с переменою температуры остаются все те же определенные соединения, то, допуская нашу гипотезу о природе растворов (§§ 1 и 68), должно ждать, что при низких температурах вместо растворов получатся только определенные соединения или их механическое смешение в твердом виде, подобное тем смешениям, какие известны в виде сплавов или, еще лучше, в виде кремнеземистых горных пород природы, между которыми также несомненны определенные химические соединения. Если растворы спирта содержат продукты диссоциации таких соединений, как $C^2H^6O+12H^2O$ и $C^2H^6O+3H^2O$, то эти соединения при низких температурах должны уединяться, а потому, прежде чем приступить к систематическому исследованию, требующему долговременной подготовки, изучения и соответственных приспособлений, я не мог утерпеть, чтобы не сделать со средствами, которые были под рукою, предварительного наблюдения, в котором мне помогал В. Е. Тищенко. Были составлены по уд. весу возможно точно два вышеуказанных определенных раствора спирта: 12-водный и 3-водный. В тонкостенных пробирных цилиндрах они были погружены в раствор твердого угольного ангидрида в эфире. Спустя немного времени оба раствора застыли, сперва 12-, потом 3-водный. Оба были вынуты, расплавлены и вновь погружены в ту же смесь. И опять в прежнем порядке они застыли. При медленном застывании 3-водного раствора получились хорошо образованные прозрачные кристаллы в несколько миллиметров величиною. Таких кристаллов нельзя было наблюсти в 12-водном спирте. По мере нагревания смеси эфира с угольным ангидридом, стал плавиться сперва 3-водный спирт, а затем температура дошла

до того, что и 12-водный раствор расплавился. При этом температура смеси была около —18° Ц. В смеси льда с солью, когда температура была —17°, оба раствора оставались жидкими, и потому температура плавления или затвердевания 12-водного спирта лежит около —18°, а 3-водного гораздо ниже, вероятно даже ниже —30°. Оба раствора затвердевали вполне, так что при перевертывании не появилось ни капли жидкости, а плавились при извлечении из охладительной смеси медленно, что показывает на значительное скрытое тепло плавления. Дальнейшие исследования должны показать, представляет ли полузастывшая масса тот же состав в жидкой и твердой части, что и должно решить вопрос о природе затвердевания, происходящего в вышеописанных наблюдениях. Решение этого вопроса особенно настоятельно ввиду господствующих сведений и понятий о выделении льда из растворов и о криогидратах, а особенно ввиду вышеупомянутых (§ 76) наблюдений Розетти. По тому значению, которое имеют вопросы этого рода для гипотезы о растворах, и по тому неожиданно легкому застыванию, которое оказалось для трехводного спирта, я считаю необходимым, лишь только получу возможность подробно обследовать вышеописанные явления затвердевания.

§ 90. На основании сведений, собранных в предшествующих параграфах, и с помощию формул, выведенных с возможною ныне степенью точности, легко составить полные табличные данные, необходимые для практического применения или алкоолометрии. Но мы ограничимся одною таблицею, дающею чрез $5^0/_0$ уд. веса (в пустоте) при —15, 0, +15 и 30°,[1] считая уд. вес воды при

---

[1] Разность температуры 15° производит в уд. весе почти такое же изменение, какое отвечает изменению состава на $5^0/_0$, например при 0° и $65^0/_0$ уд. вес почти таков же, как при 15° и $60^0/_0$. Здесь отношение подобно тому, как для газов по температуре и давлению. Линии равных уд. весов там определяются относительным изменением *t* и *p* (давление), а здесь *t* и *p* (процент спирта), там движением, выраженным в давлении, здесь движением, выраженным материально — составом. Где же и в чем тут сходство и разность? Подобные задачи будут решаться будущими веками, для нашего здесь

4° = 10 000. Для удобства пользования присовокупляются средние изменения уд. весов как при перемене состава на 1%, так и при перемене температуры на 1°. Эти последние числа суть величины $\frac{ds}{dp}$ и $\frac{ds}{dt}$. Они напечатаны более мелким шрифтом и помещены между величинами уд. весов, в промежутке которых должны быть применяемы. Так как уд. веса уменьшаются как при возрастании процентного содержания спирта, так и при увеличении температуры, то при $\frac{ds}{dp}$ и $\frac{ds}{dt}$ должно подразумевать знак минус, который не поставлен для удобства печати. Наши параболические формулы, особенно для областей (II), (III) и (IV), можно применять даже от —40 до +40°, но ниже —15° и выше +30° в практике определения очень редки, а данные до —15° помещены мною ввиду того, что в наших климатах подобные температуры в складах спирта встречаются довольно часто. Так как в нашем исследовании не только приняты во внимание все существующие достовернейшие данные, но и они регулированы при помощи оправданных опытом параболических формул, имеющих особый смысл, до сих пор у других исследователей в виду не имевшийся, то я думаю, что числа нижеприводимой таблицы представляют гораздо бо́льшую достоверность, чем все до сих пор имеющиеся, включая в это число и мои выводы 1865 г. доныне многими учеными и практиками считавшиеся за наиболее вероятные. Сопоставление с общеупотребительными еще у нас данными Траллеса показывает, что погрешности в его числах достигают до нескольких десятых долей процента, т. е. ясно ощутимы в практическом отношении. Полные практические таблицы, основанные на вероятнейшем выводе нашего времени, вероятно, рано или поздно сделаются теми проверочными комиссиями, которые существуют для спиртомеров у нас и в других государствах.

Так как в практической алкоолометрии дают и применяют не уд. веса, а плотности, т. е. не делается поправки на взвешива-

---

существует различие основных категорий — движения и материи, но и в них искать сходства и различия не только занятно, но и важно и законно.

ние в воздухе, и за единицу плотностей берется вода при 15° или 15.555° (=60° Ф), то для перехода от данных нами уд. весов к плотностям следует к уд. весам прибавить величины, данные в прилагаемой таблице:

Уд. веса	7500	8000	8500	9000	9500	10000
Воды 15°	=3.4	4.4	5.4	6.5	7.5	8.5
« 15.55°	=4.1	5.1	6.2	7.3	8.4	9.4

и затем полученную сумму разделить на 10000. Погрешность наблюдений, в которых не делается поправки на взвешивание в воздухе, как показано в § 11, может достигать до 2-десятитысячных долей уд. веса. А так как в практике уд. веса определяются волчками (ареометрами), то чрез это возможная погрешность еще возрастает, а потому для обычных определений практики высшею возможною точностию должно считать одну десятую процента. За такую степень точности можно с полною уверенностью ручаться по нашей таблице.

Для примера определим, каково действительное весовое содержание того спирта, который по Траллесу заключает 97 объемных или 95.34 весовых (Landolt Tabellen, стр. 149) процентов безводного спирта и имеет при $\frac{15.555°}{15.555°}$ уд. вес 8084? Уд. вес (в пустоте и по отношению к воде 4°) получится чрез вычитание 5.3, следовательно при $\frac{15.55°}{4°}$ он $=8078.7$. Чтобы узнать уд. вес при 15°, должно прибавить, судя по главной нашей таблице, $8.6 \cdot 0.555$, потому что около этого уд. веса разность, отвечающая 1°, равна 8.6, а уд. вес дан при $15° + 0.555°$. По приведении к $\frac{15°}{4°}$ получится, таким образом, $s = 8078.7 + 4.8 = 8083.5$. При $\frac{15°}{4°}$ уд. вес 95%-го спирта 8086.0, а соответственная разность, отвечающая прибыли 1%, равна 29.0 (среднее из $\frac{ds}{dp} = 28$ и 30, стоящих около указанного уд. веса). Найденный уд. вес ниже 95%-го на 2.5, следовательно, в данном спирте содержится $95 + \frac{2.5}{29.0}$ или 95.086% безводного спирта, а не 85.34%, как при-

Удельные веса (в пустоте) растворов спирта
(считая уд. вес воды при 4° = 10000)

% спирта по весу	−15° Ц	$\frac{ds}{dt}$	0° Ц	$\frac{ds}{dt}$	+15° Ц	$\frac{ds}{dt}$	+30° Ц		Грани областей
0	При −15° эти растворы кристаллизуются	—	9998.7	—	9991.6	—	9957.7		
			16.8		17.0		17.7		
5		—	9914.5	0.5	9906.6	2.5	9868.9		
			13.5		15.1		16.0		
10		—	9847.0	1.0	9831.3	2.8	9789.1	Область (I)	
			10.4		13.1		15.0		
15		0.4	9795.1	2.0	9765.8	3.4	9714.1		$C^2H^6O + 12H^2O$ (17.56%)
	2.9		7.6		11.5		14.6		
20	9787.3	2.0	9757.0	3.3	9708.1	4.5	9640.9		
	4.5		9.1		12.9		15.9		
25	9764.8	3.6	9711.4	4.5	9643.6	5.5	9561.4		
	7.9		11.7		14,9		17.4		
30	9725.5	4.8	9653.0	5.6	9569.2	6.3	9474.2		
	11.5		14.3		16.8		18.8		
35	9669.0	5.8	9581.4	6.4	9485.1	7.0	9380.4	Область (II)	
	14.8		17.0		18.8		20.3		
40	9595.2	6.6	9496.6	7.0	9391.2	7.5	9279.1		
	18.3		19,6		20.7		21.9		
45	9503.5	7.0	9398.4	7.4	9287.5	7.8	9169.7		$C^2H^6O + 3H^2O$ (46%)
	20.4		21.2		21.8		22.2		
50	9401.3	7.2	9292.6	7.6	9178.4	8.0	9058.8		
	21.2		21.7		22.2		22.7		
55	9295.3	7.4	9184.0	7.8	9067.3	8.1	8945.2		
	21.7		22.2		22.6		23.1		
60	9186.6	7.6	9073.1	7.9	8954.1	8.3	8829.7		
	22.1		22.6		23.1		23.5		
65	9076.2	7.8	8959.9	8.1	8838.6	8.4	8712.4		
	23.0		23.3		23.5		23.8		
70	8961.0	7.8	8843.5	8.2	8721.0	8.5	8593.6	Область (III)	
	23.4		23.7		24.0		24.3		
75	8843.8	7.9	8724.9	8.2	8601.1	8.6	8472.3		$3C^2H^6O + H^2O$ (88.46%)
	24.1		24.3		24.4		24.6		
80	8723.2	8.0	8603.6	8.3	8479.0	8.6	8349.5		
	24.6		24.7		24.9		25.0		
85	8600.1	8.0	8479.9	8.4	8354.7	8.7	8224.6		
	25.5		25.7		25.5		25.7		
90	8472.5	8.1	8351.6	8.4	8226.2	8.7	8096.3		
	27.7		28.0		28.0		27.8		
95	8333.8	8.2	8211.5	8.4	8086.0	8.6	7957.4	Область (IV)	
	29.4		29.9		30.0		29.7		
100	8186.6	8.3	8061.9	8.4	7936.1	8.5	7809.0		

нимается по Траллесу. В этом примере видно, что обычные таблицы Траллеса могут давать погрешность, доходящую до 0.26%, а эта разность отвечает погрешности в уд. весе до 7.5 десятитысячной.

Кончая главу о растворах спирта, считаю необходимым обратить внимание на то, что нет в настоящее время других растворов столь полно и точно изученных, как спиртовые, а потому в других растворах мы не будем иметь возможности взойти в такие подробности, в какие здесь могли вдаваться. А все-таки даже для растворов спирта, особенно слабых, недостает многих проверочных данных, а потому и здесь есть еще немало задач для дальнейшего изучения. Особенный же интерес представляют точные измерения механических, физических и химических свойств спиртовых растворов, потому что в них, надо думать, отразятся те самые отношения и будут, вероятно, видны те определенные соединения между водою и спиртом, какие мы старались показать и уяснить.

15 мая 1887 г., Боблово.

Глава V

РАСТВОРЫ ЩЕЛОЧЕЙ

§ 91. Начнем это исследование *растворами аммиака*, потому что они, будучи легче воды, представляют до некоторой степени переход от спиртовых растворов к растворам обычных щелочей.

Из систематических исследований о расширении аммиачных растворов я знаю только одну работу Никольса и Веелера, которые определили изменение объемов для температур от —16 до +20° для пяти растворов. Их числа суть:

	Проц. NH^3 p =	29.00	16.19	7.96	5.61	2.12
	Уд. вес 14° =	0.9009	0.9397	0.9676	0.9766	0.9913
Объемы, считая объем при 4° = 1	при —16°	—	0.99403	—	—	—
	—12		0.99516	0.99875	—	—
	—10	—	—	—	0.99928	—
	— 8	0.99293	0.99615	0.99879	17	—
	— 4	0.99519	0.99725	898	29	1.00017
	0	0.99788	0.99855	940	50	0.99995
	+ 8	1.00260	1.00144	1.00078	1.00059	1.00024
	+10	1.00387	—	—	—	—
	+12	1.00516	1.00289	1.00174	1.00134	1.00069
	+14	1.00654	342	234	177	92
	+16	1.00778	463	298	221	1.00132
	+18	—	545	—	—	—
	+20	—	636	—	1.00323	—
Температура наибольшей плотности . . .		—	—	—10.5°	—7.2°	+0.8°
Температура кристаллизации		—	—	—14.1°	—10.6°	—5.4°?

При чтении мемуара мне осталось неясным, исправлены ли уд. веса на взвешивание в пустоте и отнесены ли они к воде при наибольшей плотности, но так как мы воспользуемся этими данными главным образом для нахождения температурных коэффициентов, то указанные сведения не могут значительно изменить результата, а потому я принимаю, что данные уд. веса исправлены во всех отношениях, и по ним рассчитывают уд. веса при других температурах. Так, например, для 29% раствора имеем:

$t=$	$-8°$	$-4°$	$0°$	$4°$	$8°$	$10°$	$12°$	$16°$
S при $t° =$	9132.5	9111.7	9087.2	9067.9	9044.4	9033.0	9021.4	8997.9

если при 14° $s = 9009.0$ и если вода при 4° = 10000. Эти уд. веса выражаются достаточно точно прямою $S = 9088.6—5.6t$. По ней получаются для вышенаписанных температур

$S=$	9133.4	9111 0	9088.6	9066.2	9043.8	9032.6	9021.4	8999.0

Другие же растворы требуют параболического выражения. Так для раствора, содержащего 16.19% $S = 9444.9—3.0.05t—0.0262t^2$ (наибольшая плотность — 58°), для раствора, у которого $p = 7.96\%$ $S = 9704.0 - 1.224t - 0.554t^2$. Эта формула дает наибольшую плотность при —11.0° (вместо — 10.5°, по расчету авторов). Для раствора, содержащего 5.61% NH^3, получаем $S = 9787.2 - 0.840t - 0.0480t^2$, что дает наибольшую плотность при —8.7°. Наконец, для раствора, заключающегося 2.12% аммиака, $S = 9922.6 + 0.20t - 0.074t^2$, откуда наибольшая плотность при +1.3°. Так как для воды, хотя и не строго, а лишь приближенно (но и здесь для растворов аммиака возможно только приближенное решение — по недостатку проверяющих данных) $S = 9998.7 + 1.47t - 0.072t^2$, то можно выразить изменение уд. веса растворов аммиака, считая $S_t = S_0 + D_0t + Et^2$, где S_0 есть уд. вес при 0° и D_0 есть $\frac{ds}{dt}$ при 0°, причем S_0, D_0 и E суть параболические функции от p. Но сколько надо принять парабол, это не может быть ясно из одного изучения D_0 и E, а потому мы

только сопоставим найденные их значения в зависимость от процентного содержания аммиака:

% NH^3	0	2.12	5.61	7.96	16.19	29.0 %
$D_0 =$	+1.47	+0.20	—0.84	—1.22	—3.05	—5.60
$E =$	—0.072	—0.074	—0.048	—0.055	—0.026	0
s 14° =	9992.9	9913	9766	9676	9379	9009
15° =	9991.6	9911	9764	9673	9393	9003

По этим данным уже возможно сделать поправку уд. весов в отношении к их температуре. А так как большинство данных, как далее увидим, дано около 14°, то мы приводим ту величину изменения уд. веса, которую имеют вышеуказанные растворы при этой температуре:

$\frac{ds}{dt}$ при 14° =	—1.35	—1.87	—2.18	—2.76	—3.78	—5.60

Эти величины изменяются почти пропорционально содержанию аммиака, а именно при 14° $\frac{ds}{dt} = -1.47 - 0.142p$.

По этому равенству получаем:

= —1.47	—1.77	—2.27	—2.60	—3.77	—5.60

а потому для приближенной поправки можем при всех концентрациях применять найденное равенство.

Для того чтобы воспользоваться наблюдениями Никольса и Веелера в отношении к сведениям об изменении уд. веса с переменою состава, я интерполировал их данные по двум параболам. Первая служила только для 5%, вторая, найденная из трех последних данных, послужила для всех остальных. Так получены для 15°:

$p =$	0	5	10	15	20	25	30
s 15° =	9991.6	9791	9601	9432	9721	9119	8975

§ **92.** Из всех первоначальных определений плотностей аммиачных растворов наибольшего внимания заслуживают данные Юра

(Ure, 1821 г. Shweiger's Jahrbuch, *32*, 456), тем более, что уд. вес слабых растворов он проверял тем, что синтетически исходил из того раствора, который имел плотность 0.9 и содержал 26.50$^0/_0$ аммиака. Так как данные Юра не исправлены на пустоту, отнесены к 60° Ф = 15.555° Ц и вода при этой температуре принята за единицу, то рядом с данными опыта (*d*) мы присовокупляем уд. веса при 15°, считая воду при 4° = 10000, причем пользуемся формулою конца предыдущего параграфа. Из четырех первых данных Юра, отвечающих близким процентам от 27.9 до 26.7, берем среднее:

p	*d* 60° Ф	$s\frac{15°}{4°}$	*p*	*d* 60° Ф	$s\frac{14°}{4°}$	*p*	*d* 60° Ф	$s\frac{15°}{4°}$
27.34	0.8950	8944	18.55	0.9275	9270	9.275	0.9614	9607
26.50	9000	8994	17.225	9320	9314	7.950	9662	9655
25.175	9045	9040	15.90	9363	9357	6.625	9714	9706
23.85	9090	9085	14.575	9410	9404	5.30	9768	9760
22.525	9133	9128	13.25	9455	9449	3.975	9828	9820
21.200	9177	9172	11.925	9510	9503	2.650	9887	9879
19.875	9227	9222	10.60	9564	9557	1.325	9945	9936

Отсюда интерполированием извлекаем следующие данные:

$p =$	3	5	10	15	20	25
$s\frac{15°}{4°} =$	9862	9772	9581	9387	9218	9046

Сличая этот вывод с тем, который дают наблюдения Никольса и Веелера, видим столь большую разность, что необходимо или устранить одни из данных, как неверные, или доверять выводу лишь в пределе средней погрешности.

Наиболее употребительные в лабораторной практике при определении крепости нашатырного спирта данные Кариуса публикованы в 1856 г. в «Анналах Либиха» (*99*, 148, 163). Все 9 растворов были Кариусом анализированы, и плотности *d* даны без поправки на пустоту. Температура, как пишет Кариус, была почти постоянною, а именно, изменялась от 13.8° до 14.2°, так что автор принимает, что его данные относятся к 14°. Вода при этой температуре принята = 1. Судя по данным предшествующего

параграфа, изменение температуры на 0.2° могло влиять только на стотысячные доли градуса, а потому не могло оказать существенного влияния на точность результата, данного лишь в десятитысячных. В третьем столбце мы даем уд. веса при 15°, исправленные во всех отношениях, считая воду = 10000.

p	$d\frac{14^\circ}{14^\circ}$	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	p	$d\frac{14^\circ}{14^\circ}$	$s\frac{15^\circ}{14^\circ}$
0	1.0000	**9991.6**	10.275%	0.9568	**9589**
0.882	0.9953	**9945**	14.430	9437	**9427**
3.345	9863	**9854**	18.718	9277	**9267**
4.929	9792	**9783**	23.857	9100	**9090**
6.905	9713	**9704**	30.270	8970	**8959**

Из этих данных, интерполируя, получаем:

$p=$ 1	3	5	10	15	20	25	30%
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$ = 9940	9868	9780	9600	9406	9221	9050	8968

В этих данных видно, во-первых, большое различие от Юра для растворов, содержащих менее 20%, хотя для 20 и 25% замечается большое сходство с Юром, во-вторых, различие от Никольса и Веелера еще более велико, хотя для 10% и 30% и здесь есть близость.

Герлах (Spezifische Gewichte der Gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 42) изошел из раствора, имеющего уд. вес 0.970123 при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$; но его содержания не определил, а потому, прежде чем идти далее, определим его состав по данным Кариуса. Данные Герлаха исправлялись на взвешивание в воздухе, а потому взятый им раствор имел уд. вес при $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9692.9$, у Кариуса при уд. весе $\left(\frac{15^\circ}{4^\circ}\right)$ 9704, содержание = 6.905%, а так как $\frac{ds}{dp}$ около 7% = —39.2, судя по его же данным, то для раствора Герлаха $p = 6.905 - \frac{11.1}{39.2} = 7.188\%$. Герлах смешивал одну весовую часть своего исходного раствора с $\frac{1}{3}$, с 1 и с 3 весовыми частями воды и получил плотности d, которые мы приводим

затем в виде $s\frac{15^\circ}{4^\circ}$, рассчитывая на процентное содержание аммиака по найденному выше:

На 1 г раствора	0	$\frac{1}{3}$	1	3 г воды
Плотность 15°	0.97012	0.97723	0.98463	0.99228
% NH^3 $p=$	7.188	5.391	3.594	1.797
Уд. вес $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	9692.9	9764.0	9837.9	9914.3
По параболе s	9692.4	9764.5	9838.4	9914.1

Последняя строка разочтена по параболе

$$s = 9991.6 - 43.647p + 0.281p^2,$$

которая совершенно удовлетворяет данным Герлаха. Она дает для 1% $s = 9948.2$ (Кариус 9940), для 3% $s = 9863.2$ (Кариус 9868), для 5% $s = 9780.4$ (а Кариус 9780), что показывает, что в данных Кариуса существует погрешность, достигающая до 8.2. С этою сравнительно грубою погрешностию данные Юра также согласуются с выводами из наблюдений Герлаха. Должно при этом заметить, что Кариус принимает, что его данные отвечают параболе: $10002.5 - 44.25p + 0.3349p^2$, которая недалека от вышенайденной, но столь же плохо согласуется с его наблюдениями, как и данные Кариуса с выводами по Герлаху.

Ф. Кольрауш при своих определениях гальванопроводности растворов дает (Wied. Ann, *6*, 1879) следующие наблюдения:

% содержание NH^3	$p = 4.01$	8.03	16.15
Уд. вес в пустоте	$= 9819$	9657	9367
При	$\frac{14.6^\circ}{4^\circ}$	$\frac{14.3^\circ}{4^\circ}$	$\frac{14.1^\circ}{4^\circ}$
Следовательно, при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	$s = 9818$	9655	9364
Парабола	$s = 9817.9$	9655.6	9364.3

Последняя строка отвечает параболе

$$s = 9991.6 - 44.80p + 0.369p^2,$$

которая, проходя через воду, отлично выражает данные Кольрауша. Она дает для 5% 9776.8, для 10% 9580.5 и для 15% 9402.6,

и эти числа должно считать за столь же достоверные, как и Кариуса, но представляющие большую стройность. Для проверки возьмем еще из объемнохимических исследований Оствальда (§§ 7 и 25) его данное (J. pr. ch., *18*, 328, 1878) для раствора, содержащего в 1000 г пай, или 17 г NH^3, следовательно, $p=1.7\%$. При $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ его уд. вес $=\frac{1}{1.00744}$ или 0.99267, следовательно, при $\frac{20^\circ}{4^\circ}s=99094$, а, судя по § 91, при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ $s=9920.9$. По формуле, выведенной из данных Кольрауша, при $p=1.7$ $s=9916.6$. Разность $=4.3$ в таких неполных исследованиях, какие имеются для растворов аммиака, не может быть считаема большою, так что наблюдения Кольрауша и вытекающую из них параболу можно считать подтвержденными данными Оствальда. В то же время очевидно, что от 0 до 15% одною параболою можно вполне довольствоваться. И наш вопрос теперь сводится к определению высшего предела применимости параболы (I).

Для суждения об этом необходимо принять во внимание еще наблюдения Мейснера и Бертело.

Мейснер (Gerlach's Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, стр. 40) имел под руками раствор, для которого $d\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ}=0.8830$, но он его не анализировал, а только, разбавляя определенным по весу количеством воды, определял при той же температуре плотность полученного раствора. Так, смешав с равным весом воды, он получил раствор плотностию 0.9360. Если мы эту плотность исправим в отношении к пустоте, к воде при 4° и к температуре, то при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ для полученного раствора $s=9359$. По параболе, пред этим нами выведенной, этот уд. вес отвечает 16.3%, следовательно, исходный раствор Мейснера содержал около 32.6% и имел плотность при $\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ}=0.8830$. Исправляя ее во всех отношениях, получаем при $\frac{15^\circ}{4^\circ}s=8834$. Число это, вероятно, не точно до ±5 или даже более, не только потому, что ареометрические наблюдения Мейснера вообще такую погрешность содержат, но еще и потому, что изменение уд. веса при

перемене температуры столь крепких растворов аммиака неизвестно. Допустив погрешность еще бо́льшую, все же можно думать, что парабола (I) до такого раствора, как $p=32.6$, едва ли доходит, потому что она дает при этом содержании $s=8891$, вместо 8834, но, с другой стороны, очевидно, что если в этой области приложима другая парабола, она близка к первой, т. е. прямолинейные производные имеют для обеих областей близкий наклон. Судя по данным Кариуса, можно думать (но уверенности иметь нельзя — по малочисленности и непроверенности чисел), что парабола (I) приложима только до состава $NH^3 3H^2O$, который отвечает $p=23.94\%$.

Бертело в «Comptes rendus de l'Académie», (*76*, 1106, 1873) показывает, что раствор состава $NH^3+1.07H^2O$ ($=46.9\%$) имеет плотность 0.860, не упоминая, при какой температуре сделано определение. Надо, однако, думать, что при 0°, потому что растворы подобной крепости при высших температурах выделяют массу аммиака. Если принять $\frac{ds}{dt}$ для такого раствора $=-8$, то при 15° уд. вес $=8480$. Считая же $\frac{ds}{dt}=-6$, при 15° $s=8510$, если наблюдение Бертело относится к 0°. Парабола же, выведенная из данных Кольрауша, при $p=46.9$ дает $s=8699$, что явно указывает на то, что для растворов слабых должно принять одну, а для более крепких другую параболу.

§ 93. Если принять в расчет данные Кариуса, Герлаха, Кольрауша и Оствальда от 0 до 20%, то получаем параболу

$$s=9991.6-42.53p+0.210p^2 \qquad \text{(I)}$$

p	По параболе	По наблюдениям: $s\frac{15^\circ}{4^\circ}$			
1	9949.3	9948	Герлах		
1.7	9920.0	9921.9	Оствальд	9918.2	Герлах
3	9865.9	9868	Кариус	9863	Герлах
5	9784.2	9780	Кариус	9777	Кольрауш
10	9587.3	9600	Кариус	9581	Кольрауш
15	9400.9	9406	Кариус	9403	Кольрауш
20	9225.0	9221	Кариус		
23.94	9093.8				

Приняв эту последнюю плотность за несомненную и взяв данные для 25, 30 и 32.6%, получаем для высшей области

$$s = 9560.3 - 13.5p - 0.25p^2. \quad \text{(II)}$$

Эта парабола, дающая вышеуказанный уд. вес для 23.94%, для 25% дает $s = 9116$, а по Юру 9046, по Кариусу 9050, по Никольсу и Веелеру 9119. Для 30% она дает $s = 8930$, а по Кариусу 8968. Для 32.6% парабола дает $s = 8854$, а по Мейснеру 8834. Для 46.9% парабола (II) дает $s = 8348$, т. е. число, довольно далекое от данного Бертело, а потому, быть может, следует принять применимости параболы (II) только до некоторого предела, меньшего 40%. Числа параболы (II), однако, вообще малонадежны.

Прежде чем идти далее, остановим внимание на том, что с давних пор (Юр, Копп, Герлах, Бертело и другие) аммиачные растворы приводятся в пример того расширения, которое в некоторых растворах существует при смешении с водою. Если возьмем, судя по вышеприведенной таблице, 1000 г воды при 15°, то объем их = 1000.84 куб. см, для 5% раствора объем = 1022.05, для 10% = 1043.04, для 15% = 1074.37, для 20% = 1084.01, для 30% = 1114.7. Следовательно, если взять 1000 г воды и 1000 г 20% раствора, то получится до смешения объем 2084.85 куб. см, а после смешения 2086.08, т. е. произойдет увеличение объема. Также, взяв воду и 10% раствор, получим до смешения 2043.88 куб. см, а после смешения 2044.10, т. е. увеличение объема; если взять 30% раствор, то до смешения 2114.5, после 2148.7; значит, расширение возрастает. Вопрос об этом расширении приобретает, однако, как мне кажется, истинный интерес только тогда, когда от конечных масс прибавляемой воды мы перейдем к бесконечно малым и когда, обратно, представим определенную массу воды, смешиваемую с бесконечно малым количеством раствора различной концентрации. Но я не желаю здесь вдаваться в сложный анализ явлений изменения объемов, потому что, долго изучая объемные изменения, я пришел к заключению о больших трудностях исследования растворов со стороны их объемных изме-

нений, хотя они имеют за собою достоинство наглядности. Сверх того, все современные сведения о химическом воздействии показывают необходимость изучения подробностей именно при одинаковых объемах и суждение переводить на массы, действующие в равных объемах. А так как все, что мы видели выше, убеждает в химическом воздействии, совершающемся в растворах, то, так как уд. вес показывает именно массу, содержащуюся в определенном объеме, то и очевидно, что гораздо плодотворнее исследовать явление с обратной стороны, т. е. при постоянном объеме изучать изменение веса или исследовать уд. веса при различных концентрациях и их приращения при изменении состава.[1] Эти приращения уд. весов и суть те производные $\frac{ds}{dp}$, которые мы выше изучали и которые для аммиачных растворов от 0% до 23% представляют опять прямую линию в зависимости от процентного состава: $\frac{ds}{dp} = -42.53 + 0.42p$, а от $24\% = -13.5 - 0.50p$. Обращу внимание на то, что здесь близ воды, как видели в спирте, если выразим состав не процентами, а в единице веса, вышло простое отношение обоих коэффициентов: $A = 4253$ и $B = 2100$, т. е. B почти в два раза менее A и A близко к разности уд. весов воды и аммиака, потому что уд. вес жидкого аммиака при 15°, по определениям Е. Н. Андреева $= 6160$, следовательно, разность уд. весов $H^2O—NH^3 = 3931$. Если вместо NH^3 принять в растворах едкий аммиак $NH^4HO = NH^3H^2O$, содержащий 48.57% NH^3, то содержание его $p' = \frac{p}{0.4857}$, а потому парабола (I) получит вид $s = 9991.6 - 87.15p' + 1.00p'^2$ [[51]]. Оказывается, следовательно, и здесь, как для спирта (§ 87), что

[1] Вышеприведенное соображение, по-видимому, заставляет состав выражать весом вещества, заключающегося в определенном объеме, т. е. через те переменные, которые в § 14 означены через q и q' и названы объемно-весовым составом, но тогда получится то существенное неудобство, что состав явится переменным с температурою, а при этом очень трудно уловить простоту отношения между растворами и определенными соединениями. Притом выражение состава объемно-весовым способом, как я испытал для спирта, не дает прямых упрощений или выгод.

коэффициент B при p^2 меньше, чем A, если состав выразим не в процентах, а к единице веса. Сверх того, здесь, как и для слабейших растворов спирта и серной кислоты, при A и B в параболе $s = C + Ap + Bp^2$ знаки получились разные, именно при A минус, при B плюс, как у спирта, именно потому что аммиак легче воды.

Мне остается дать следующую практическую таблицу:

% NH^3	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	$\frac{ds}{dp}$	$\frac{ds}{dt}$	% HN^3	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	$\frac{ds}{dp}$	$\frac{ds}{dt}$
0	9991.6	—42.5	—1.5	12	9511	—37.5	—3.2
2	9907	—41.7	—1.8	14	9437	—36.7	—3.5
4	9825	—40.9	—2.1	16	9365	—35.8	—3.7
6	9744	—40.0	—2.3	18	9294	—35.0	—4.1
8	9665	—39.2	—2.6	20	9225	—34.1	—4.3
10	9587	—38.3	—2.9	22	9158	—33.3	—4.6

Если процент $= p + Q$, а температура $= 15 + T$, то к уд. весу s, данному для $p^0/_0$ и $15^0/_0$, следует прибавить величину $= Q\left(\frac{ds}{dp}\right) + T\left(\frac{ds}{dt}\right)$. Если в практике будет дан более крепкий раствор, то, смешав его с равным весом воды, следует по уд. весу этой смеси определить весовой процент, а умножив его на 2, получится процент крепкого раствора.

По параболе же (II) я не считаю возможным рассчитывать плотности аммиачных растворов именно потому, что не считаю ни ее, ни данные, для нее послужившие, надежными. Вообще же в отношении к аммиачным растворам требуются новые, полнейшие и точнейшие, чем ныне известные, опытные данные, без которых нет основания долее останавливаться на этом предмете.

§ 94. Если мы приняли в аммиачных растворах содержание NH^3, а не NH^4OH, тогда как в сернокислых принимали H^2SO^4, а не SO^3, и в спиртовых C^2H^6O, а не эфир $C^4H^{10}O$, то это лишь по той причине, что при различии содержания воды в исходном соединении ($p = 100$) существо всех отношений нисколько не изме-

няется, а изменяются лишь абсолютные величины коэффициентов. Поэтому в растворах едких, постоянных щелочей мы принимаем содержание не безводной окиси, а водного соединения КНО, но этим вовсе не хотим сказать, что та вода, которая входит в гидрат, существенно иная, чем служащая для раствора, хотя эту последнюю можно удалять испарением, а гидратную нельзя.

Едкий натр NaHO в растворах столь часто применяется в заводской и лабораторной практике, что следовало бы иметь для него полнейшие данные, но поныне нет ни одного систематического наблюдения над расширением этих растворов от нагревания и во многих частях нет достаточного согласия данных. Тюннерман в фармацевтическом журнале Тромсдорфа (*2*, № 2, 18, 1830?) публиковал обширную таблицу (52 концентрации) уд. весов натровой щелочи. Но мне подлинник неизвестен. Числа взяты из «Gmelin's Handbuch der Chemie» (5 изд., *2*, 71), и, вследствие общераспространенности этой книги, не считаю надобным воспроизводить их в том виде, в каком они там даны. Состав выражен в виде процентного содержания безводной окиси (от 30.22 до 0.302%). Уд. веса даны при 15°[1] и, вероятно, отнесены к воде при той же температуре и не приведены к пустоте. Оба эти перевода делаются мною для тех средних чисел, которые даны ниже в таблице. Из данных Тюннермана чрез местное интерполирование я нашел сперва плотности d, соответствующие каждым целым 3% окиси натрия, а потом по ним расчел как уд. вес s, так и процентное содержание едкого натра. Так как автор дает 52 данных, а мы получили из них только 19, то каждое число нашей таблицы отвечает около 5 числам Тюннермана и притом частные погрешности отдельных определений значительно уменьшились, хотя, конечно, общие погрешности как аналитических приемов, так и способов определения уд. веса сохранились. Уд. веса даны нами, как и Тюннерманом, в десятитысячных долях плотности воды.

---

[1] Не сказано: Реомюра или Цельзия. Весьма возможно, что Реомюра, но я за Герлахом считаю, что дано по Цельзию.

% Na^2O	$d\frac{15°}{15°}$	$s\frac{15°}{4°}$	% NaHO	% Na^2O	$d\frac{15°}{15°}$	$s\frac{15°}{4°}$	% NaOH
30	1.4251	14234	38.71	15	1.2365	12352	19.35
27	1.3807	13791	34.84	12	1.1826	11814	15.48
24	1.3403	13388	30.97	9	1.1319	11308	11.61
21	1.3035	13021	27.10	6	1.0848	10838	7.74
18	1.2694	12680	23.22	3	1.0141	10402	3.87

Из этих данных извлекаем следующие:

% NaHO	$s\frac{15°}{4°}$	$\frac{ds}{dp}$	% NaHO	$s\frac{15°}{4°}$	$\frac{ds}{dp}$
0	9991.6	—	20	12407	108
5	10529	108	25	12836	85
10	11113	122	30	13296	97
15	11751	140	35	13809	111

Столь значительные и столь быстро изменяющиеся производные $\frac{ds}{dp}$, какие получились из данных Тюннермана, требуют проверки, которую можно искать в совокупности других наблюдений. Из них я считаю необходимым остановиться на данных Бертело и Кольрауша,[1] потому что они наблюдали при температурах близких к 15°, а потому их наблюдения можно сличить с данными Тюннермана. По той же причине возьмем еще несколько отрывочных данных других исследователей.

Бертело в «Comptes rendus de l'Acad. Fr.» (*76*, 1046, 1873), исследуя количество тепла, отделяющееся при растворении едкого

[1] Данные Шиффа, Томсена и некоторые другие уже потому нельзя здесь применить, что они относятся к высшим температурам (18—20°), а температурные поправки здесь неизвестны. Всего одно наблюдение Гротриана (Wied. Ann., *8*, 539, 1879) может быть цитировано об изменении уд. веса от температуры растворов едкого натра. Он показал, что раствор при 19.31°, имеющий $s = 12124$, при 29.31° = 12070, при 35.79° = 12033. Следовательно, для него $\frac{ds}{dt} = -5.4$ при 24.3° и -5.7 при 32.5°. Следовательно, изменение плотностей растворов едкого натра при одинаковом уд. весе менее, чем для серной кислоты.

натра, дает для 14° плотности *d* и число частиц воды *m* на частицу едкого натра NaHO. Надо думать, что уд. веса отнесены к воде, при той же температуре 14° (одно данное $m = 27.8$ $d = 1.088$ дано при 7°), а потому, по данным Бертело, рассчитываем *s* и *p*:

m	$d\,\frac{14^\circ}{14^\circ}$	p	$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ}$	m	$d\,\frac{14^\circ}{14^\circ}$	p	$s\,\frac{14^\circ}{4^\circ}$
2.57[1]	1.494	46.4	14917	15.4	1.140	12.6	11386
2.84	1.470	43.8	14678	37.4	1.067	5.6	10659
3.29	1.436	40.3	14339	55.8	1.046	3.83	10450
4.09	1.383	35.2	13810	70.2	1.035	3.07	10340
5.58	1.312	28.5	13102	111.4	1.023	1.47	10221
8.78	1.220	20.2	12184	H^2O	1.000	0	99916

Бертело показал, что растворы крепкие, до $m = 6$, смешиваясь с водою, выделяют тепло, а слабейшие, $m = 6$, охлаждаются при разжижении водою; наибольшее поглощение тепла отвечает раствору $m = 9$. Сокращение же идет все время, в крепких и слабых растворах, при смешении с водою, и притом оно более чем для KHO. Эти отношения вновь показывают (§ 61) такую сложность термохимических и объемных данных, которая заставляет устранять их из первоначального рассмотрения предмета, но когда дело растворения сколько-либо уяснится и установится со стороны изменения уд. весов и зависимости от химического воздействия, тогда будет возможно приступить к анализу объемных и термических отношений, представляющих великий теоретический и практический интерес.

Ф. Кольрауш (Wied. Ann., *6*, № 1 и 2, 1879) исследовал пять растворов едкого натра, и его уд. веса исправлены во всех отношениях, так что нам остается только привести их к 15°. Это мы делаем, руководясь сведениями о других растворах, без

[1] Это раствор, насыщенный по Бертело.

наблюдений для NaHO, но лишь потому, что температуры у Кольрауша мало отличаются от 15°:

% NaHO	4.87	10.80	19.66	29.67	42.72 %
s' при $\frac{t^\circ}{4^\circ}$	1.0552	1.1219	1.2222	1.333	1.4683
$t=$	15.2°	16.1°	15.3°	15.8°	15.3°
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	10553	11223	12223	13337	14685

Теперь мы сопоставим выводы из данных трех исследователей.

p	Тюннерман	Бертело	Кольрауш	Среднее	Парабола	$\frac{ds}{dp}$
0	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$ 9992	9992	9992	9992	9992	116
5	10529	10588	10568	10555	10566	114
10	11113	11093	11132	11113	11133	112
15	11751	11614	11694	11686	11692	111
20	12407	12170	12262	12280	12241	109
25	12836	12720	12866	12807	12782	107
30	13296	23272	13380	13316	13315	106
35	13809	13788	13937	13845	13840	104
40	—	14307	14410	14358	14356	102

Числа Бертело и Кольрауша интерполированы по частям отдельными параболами.

Приведу еще наблюдение Герлаха (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, стр. 56), желавшего убедиться, так ли велико сжатие при растворении NaHO, как выходит по данным Тюннермана. Герлах нашел, что в действительности оно еще более, т. е. что объем слабых растворов едкого натра меньше объема той воды, которая содержится в растворе. Для этой цели Герлах взял нормальный раствор чистого едкого натра, содержащий в литре при 15° ровно 31 г Na^2O или 4% NaHO, и получил для него $d\frac{15^\circ}{15^\circ}=1.04342$, исправив на пустоту, следовательно, $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=10425.3$. А так как около 4% $\frac{ds}{dp}$ близко к 113.5, то для 5% $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=10538.8$, что, действительно, больше, чем

у Тюннермана, но менее, чем у Бертело и Кольрауша. Это наблюдение Герлаха принято во внимание при выводе среднего в предшествующей таблице.

Оствальд в своих исследованиях 1876 г. (Pogg. Ann., Ergänzungsband VIII, 154) определяет уд. вес (среднее из двух данных) 1.04051 при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ раствора $Na^2O + 102.5\ H^2O$, т. е. содержащего 4.195% NaHO. Считая, что поправка на взвешивание в воздухе сделана, уд. вес $s\ \frac{20^\circ}{4^\circ} = 10387.0$, а полагая $\frac{ds}{dt} = -2.2$ при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ для 5% $s = 10\,489$. Число это гораздо ниже всех и во внимание при выводе среднего не могло быть принято. Тот же автор в 1876 г. дает (J. pr. Ch., *18*, 328), для раствора, содержащего 4% NaHO, уд. объем 0.956632 или плотность при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ 1.04533, что даст $s\ \frac{15^\circ}{4^\circ} = 10\,446$, а для 5% 10 559. Это число близко к Герлаху и взято при выводе среднего.

У Николя (Phil. Mag., 122, 1883) есть также одно наблюдение для раствора $NaHO + 50H^2O = 4.255\%$. Он дает ему плотность $\frac{20^\circ}{20^\circ} = 10471.2$, что дает по приведении к пустоте $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10463.6$, а потому при 5% $s\ \frac{15^\circ}{4^\circ} = 10548$. И это число взято для вывода среднего, так что для 5% среднее в предшествующей таблице взято из 6 определений. А потому в этом числе, вероятно, менее погрешности, чем во всех остальных, но и в нем средняя квадратическая погрешность среднего числа ± 21, следовательно, в других числах, взятых только от трех или двух наблюдений и притом мало между собою согласных, погрешность среднего будет очень значительна. Во всяком случае ошибки средних чисел не менее ± 30, а так как производная $\frac{ds}{dp}$ около 100, то средний результат дает состав с точностию до $\frac{1}{3}\%$, параболический же вывод, вероятно, увеличил точность в среднем еще более, и надо думать, что вышеприведенная таблица не содержит большей погрешности,

как в $\frac{2}{10}\%$. Не имея поводов предпочитать данные одного наблюдателя другим, я придал всем наблюдениям одинаковый вес.

Судя по средним, оказалось достаточно одной параболы

$$s = 9991.6 + 115.8p - 0.167p^2.$$

Следовательно, те особенности производной, которых можно было здесь ждать по данным Тюннермана, зависят, по всей вероятности, от погрешностей наблюдения. Они сказываются явственно при сопоставлении разных наблюдателей и при сличении с ходом параболы. Но не следует забывать, что при наблюдениях, столь несовершенных, как для растворов NaHO, нет уверенности ни в одном числе, а потому нельзя и делать сколько-либо точных заключений. Тем не менее, прежде чем явятся новые, более точные определения, я считаю возможным, на основании того, что узнано в предшествующем, обратить внимание на несколько сторон, касающихся растворов едкого натра. Прежде всего бросается в глаза то обстоятельство, что здесь, как у растворов H^2SO^4, C^2H^6O и NH^3 в параболе, ближайшей к воде, коэффициент A (при p) имеет иной знак,[1] чем B (при p^2), и, что важнее, величина A того же порядка, как и разность уд. весов растворенного тела и воды. Для серной кислоты эта разность $= 8530$, следовательно, 1% отвечает разность 85.3 и A у параболы (I) серной кислоты $= +76.5$. Точно так же у спирта процентная разность $= -18.0$, у аммиака разность около -36 и $A = -42$. Здесь, для NaHO, уд. вес растворенного вещества 21 300, следовательно, 1% отвечает разность $+113.0$ и здесь $A = +115.8$. Поэтому первые данные внушают мысль, что *знак и величина A в параболе* (I), *близкой к воде, определяются разностию уд. веса растворенного тела и воды.* Это замечание, конечно, требует строгой проверки над большим числом примеров прежде, чем его принять как вывод, а потому я его в дальнейшем разложении буду иметь в виду, чтобы отвергнуть или укрепить. Дело здесь в том, что

---

[1] Это обстоятельство в других случаях не повторяется, например, у растворов NaCl, KHO.

выше рассмотренные числа не имеют еще достаточного разнообразия в отношении к воде (например, по растворимости), а мы встретим соединения самого разнообразного характера и только при знакомстве с ними можно будет судить с уверенностию о зависимости A от тех или иных свойств растворенного вещества.

Можно думать, что найденная парабола не отвечает наиболее крепким возможным растворам NaHO. Для 46.4% она дает $s = 15005$, а наблюдения Бертело 14917, разность 88. Гермес (Pogg. Ann., 119, 1863) показал, что крепкие (1.385 при 0°) растворы едкого натра дают кристаллы, содержащие 29.8% Na^2O, т. е. содержащие $2NaHO + 7H^2O$, или 38.83% NaHO. Можно думать, что этот состав и есть граневой для приложимости найденной (или к ней близкой) параболы. Гермес пишет, что кристаллы плавятся при +6° и дают жидкость уд. веса 1.405,[1] а при 38.83 NaHO (=30.1% Na^2O) парабола (I) дает $s = 1.424$ при 15°. Если принять в полученном растворе 29.4% Na^2O или 37.9% NaHO, то вычисляется $s = 1.414$. Мне кажется, что без новых тщательных определений дальнейшие заключения будут лишены основательности, а потому, с своей стороны, я не считаю вопрос о пределе приложимости параболы (I) ныне разрешимым. Укажу, однако, на то, что Шифф дает (Fresenius Zs. anal. Ch., *8*, статья Герлаха) для 50% NaHO $d = 1.540$, а по (I) $s = 1.536$, следовательно, еще далеко за пределом наблюдений, взятых в расчет, быть может, существует приложимость вышенайденной параболы.

В той области (до 40%), где применимость параболы весьма вероятна, изменение объемов можно сделать очевидным, если расчесть объемы растворов при постоянном числе частиц (как в § 55) или, даже еще проще, при постоянной массе раствора. Эти последние числа получаются прямо через деление взятой массы раствора (мы берем 1 кг на уд. вес, частное покажет объем постоян-

[1] Не упомянуто в моей выписке при какой температуре.

ной массы при переменном содержании растворенного вещества и воды:

NaHO =	0	100	200	300	400	г
H^2O =	1000	900	800	700	600	»
Вес 1 куб. см	0.9992	1.1133	1.2374	1.3315	1.4356	»
Объем v =	1000.8	898.2	808.2	751.0	696.6	куб. см
Объем воды =	1000.8	900.7	800.6	700.6	600.5	»
Разность	0.0	—2.5	+7.6	+50.4	96.1	»

Для слабых растворов (как давно известно) сжатие так велико, что объем раствора менее объема той воды, которая в нем содержится. Если мы сделаем такой же расчет для аммиачного раствора, содержащего 10% NH^3, то получим объем 1000 г = = 1043.1 куб. см. В этих 1000 г раствора содержится 900 г воды + + 100 г NH^3, или 205.9 NH^4OH + 794.1 г воды. Объем воды во всяком случае намного здесь меньше объема раствора, а потому становится совершенно понятным различие в изменении объемов, происходящее при насыщении кислот растворами натровой или аммиачной щелочи (§ 7), — натр дает расширение, аммиак сжатие.

§ 95. Все то, что замечено выше по отношению к растворам NaHO, относится совершенно и к растворам едкого кали KHO. Даже все почти те же исследователи. Но здесь есть хотя одно полное наблюдение над расширением от нагревания. Именно Франкенгейм (Pogg. Ann., *72*, 422, 1847) определил, что раствор, которого уд. вес при 0° = 1.2738, представляет объемы: 0° = 1, 20° = 1.00853, 40° = 1.01752, 60° = 1.0298, 80° = 1.03689 и 100° = = 1.04727. Относя уд. веса к воде при 4°, считая тогда ее = 10000 и сделав поправку на взвешивание в воздухе, имеем уд. вес:

t =	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}$	12733	12625	12514	12398	12280	12158

Эти числа выражаются очень точно равенством:

$$S_t = 12\,733 - 5.30t - 0.00437t^2.$$

Следовательно, $\frac{ds}{dt} = -5{,}30 - 0{,}00874t$; а определитель расширения $10000k = -\frac{ds}{S_0 dt} = 4.17 + 0{,}00688t$, т. е. при $0° = 4.17$, при $10° = 4.24$ [52]. У растворов NaCl нет ни такого высокого уд. веса, ни столь больших величин определителя расширения. У серной же кислоты такой определитель расширения отвечает раствору, имеющему гораздо меньший уд. вес (около 1.1), следовательно, растворы едкого кали расширяются при равных уд. весах гораздо менее, чем растворы серной кислоты, и почти как растворы NaCl. Судя по наблюдению Гротриана (§ 94), раствор NaHO меньшего уд. веса (1.22 при 0°) расширяется сильнее $\left(\frac{ds}{dt} = -5.4\right)$.

Тюннерман (l. c.) сделал 26 определений уд. веса растворов KHO, и они дают следующий результат:

% KHO =	5	10	15	20	25	30
% K^2O =	4.196	8.393	12.589	16.785	20.982	25.178
$d\frac{15°}{4°}$ =	1.0394	1.0809	1.1261	1.1748	1.2274	1.2845
$s\frac{15°}{4°}$ =	10385	10799	11250	11736	12261	12831

Бертело (C. r., *76*, 1044, 1873) дал следующий ряд наблюдений, если состав раствора есть $KHO + mH^2O$: [1]

m	*d*	*t*	*m*	*d*	*t*	*m*	*d*	*t*
3.06	1.532	16°	4.11	1.452	12.5°	11.00	1.215	15°
3.28	1.512	12	5.20	1.392	12.5	15.30	1.167	10
3.52	1.499	13	7.02	1.307	14.5	55.3	1.052	11.5

Чтобы от этих чисел перейти к сравнимым, должно сделать, кроме перевода *m* в *p*, поправку уд. веса в отношении к температуре воды, принятой за 1, и к температуре раствора, а эти поправки невозможны без предположений, а потому я предположил, что уд. веса Бертело дает по отношению к воде при 15°, потому что такая норма во Франции довольно распространена,

[1] Я не привожу четырех наблюдений, при которых не указана температура.

а затем, исходя из чисел, данных Франкенгеймом, я предположил, что изменение $\frac{ds}{dt}$ для растворов едкого кали совершается с переменою плотности подобно тому, как это происходит в растворах поваренной соли. Так получены следующие числа, погрешность которых, вероятно, не превосходит погрешностей определений, сделанных Бертело:

$p =$	50.4	48.7	46.9	43.1	37.4	30.7	22.0	16.9	5.33
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	1.531	1.507	1.495	1.448	1.389	1.305	1.214	1.164	1.050

Из этих данных имеем:

$p =$	5	15	20	30	35	40	45	50
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10469	11454	11954	12976	13590	14160	14719	15260

Все данные Бертело выше, чем Тюннермана, и разность столь велика и так постоянна, что, вероятно, зависит от какой-либо систематической погрешности. Данные Кольрауша (l. c.) ближе к Бертело и исправлены во всех отношениях, а потому остается только их привести к 15°:

$p =$	4.19	8.42	16.78	25.11	33.33	41.7	%KHO
$s\frac{t^\circ}{4^\circ} =$	1.0382	1.0773	1.1582	1.2424	1.3295	1.4255	
$t =$	14.7°	16.7°	16.4°	16.3°	16.7°		
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10381	10777	11588	12431	13303	14263	

Отсюда, вследствие близости к данным Бертело и большей отчетливости наблюдений, прямо выводим параболическую зависимость:

$$s = 9991.6 + 90.43p + 0.280p^2.$$

По этой параболе для растворов Кольрауша

$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10375	10773	11588	12439	13316	14250

Различия наблюденных и вычисленных уд. весов не превосходят разноречий между Кольраушем и Бертело. Для растворов, столь, сравнительно, недостаточно изученных, как щелочные, нельзя ждать лучшего согласия и сомнению подлежит всякий вывод. Для проверки предшествующих данных, приведу отрывочные наблюдения Оствальда и Николя. Оствальд (l. c.) для $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ определил уд. вес раствора, содержащего $5.6\% = 1.0519$, следовательно, $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10513$, а по параболе $= 10508$. Николь (l. c.) для раствора $KHO + 50H^2O = 5.858\%$ дает $d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.05325$, следовательно, $s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10\,526$, а по параболе 10 525. Следовательно, можно считать найденную параболу достаточною для современного запаса данных, но этот запас, по большему интересу дела, требует настоятельным образом дополнения более тщательными наблюдениями. Особенно примечательно здесь то, что производная $\frac{ds}{dp} = 90.43 + 0.56p$ с возрастанием процента растет, а для NaHO $\frac{ds}{dp} = 115.8 - 0.334p$ уменьшается. Около 28.4% обе производные приравниваются. Замечу при этом, что Бертело (l. c.) пишет о том, что до $m = 5.6$, или именно дальше упомянутого процентного содержания, крепкие растворы едкого натра выделяют такое же количество тепла, смешиваясь с водою, как и растворы едкого кали. Что касается до объемов этих растворов, то килограмм 5%-го раствора ($s = 1.0451$) занимает объем 956.9 куб. см, а вода, в нем содержащаяся, 950.7 куб. см, следовательно, здесь нет уже для самых слабых растворов того явления, какое существует для NaHO. Если близ воды, которой уд. вес $= s_0$, растворы следуют параболе $s = s_0 + Ap + Bp^2$, то объем 100 весовых частей раствора $\frac{100}{s}$, а объем воды, в растворе содержащейся, $= \frac{(100 - p)}{s_0}$.[1] Эти объемы могут быть или больше, или меньше

---

[1] Если плотность воды s_0 принять $= 1$ и взять слабые, т. е. малые p, для которых одних и существует явление (объем раствора менее объема

друг друга, и если мы определим условие равенства обоих объемов, то будет ясно, когда произойдет то или другое из явлений. Это условие есть следующее: $\frac{100}{s_0+Ap+Bp^2}=\frac{100-p}{s_0}$. Отсюда $s_0 = (A+Bp)(100-p)$. Так как p есть величина, большая 0 и меньшая 100, а s_0 или плотность воды близка к 10000 (по способу выражения парабол, нами применяемому), то $\frac{s_0}{100-p}$ всегда, при всяком p, будет более 100 и тем больше, чем меньше p. Следовательно, и $A+Bp$ должно быть более 100, и равенство возможно только при малых p. А потому, если A есть величина отрицательная (спирт, аммиак), то условие не соблюдается при малых p, так как B всегда мало сравнительно с A. Условиями возможности того, чтобы объем раствора был равен объему воды, в нем содержащейся, должно считать, во-первых, малое содержание растворенного вещества, во-вторых, большую положительную величину A, а именно, лучше всего, если A больше, чем 100. У едкого натра она $=+115.8$, при отрицательном B. Если же B, как у едкого кали, положительная величина, а A менее 100, то при малом p величина $A+Bp$ будет менее 100, и, следовательно, не наступит условие равенства объемов воды и раствора, а при более значительной величине p частное $\frac{s_0}{100-p}$ будет уже более 100, и вероятность наступления условия уменьшается. Всего явственнее выступает, следовательно, значение величины A. Если она положительна и более 100, то может наступить рассматриваемое явление. A есть не что иное, как $\frac{ds}{dp}$ при $p=0$, и мы видели, что ве-

---

воды, в нем содержащейся), то условие равенства объемов видно тотчас, потому что тогда $s=\frac{100}{100-p}$ или так как p мало, то можно эту дробь представить в виде $\frac{1+p}{100}$. Следовательно, если уд. вес 1%-го раствора более 1.01, а 5%-го более 1.05 и т. д., тогда объем воды будет более объема раствора, из нее получаемого. Такой случай и есть для NaHO, Na^2CO^3, $MgSO^4$, LiHO, $Ba(HO)^2$. Но даже для тяжелейших солей уд. вес менее вышеуказанного (например, для 5% BaJ^2 1.045, для 1% $Pb(NO^3)^2=1.008$).

личина A зависит от разности уд. весов растворенного тела и воды. Однако не подлежит сомнению, что величина A определяется еще, несомненно, иными обстоятельствами и условиями. Это видно из того, что для растворов едкого кали $A = 90.43$, а для растворов NaHO $A = 115.8$. Если бы величина A определялась исключительно одним условием плотности растворенного вещества, то разность величин A для NaHO и KHO была бы равна $\frac{1}{100}$ разности их уд. веса или была бы к ней близка. Уд. вес NaHO $= 21\,300$, KHO $= 20\,440$, по определениям Филоля (Ann. Ch. phys., *21*, № 3), сотая их разности $= 8.6$, а разность A достигает $115 - 90.4 = 25.4$, т. е. в три раза более. И это повторяется в других случаях. Чтобы разобрать причину этого, достаточно обратить внимание на химизм растворов с той стороны, с которой мы еще не касались до сих пор, но с которой станем рассматривать растворы неоднократно в дальнейшем изложении.

Какова бы ни была причина растворения, оно во всяком случае есть явление рассеяния вещества, и это всего виднее в слабых растворах. Растворенное вещество в них рассеяно, разбито на частицы и этим подобно превращению в пар. В недавнее время, как я уже упоминал (§ 69), Вант-Гоф эту мысль превосходнейшим образом демонстрировал параллелизмом осмотического давления с газообразным. Рассеянные или уединенные от взаимного воздействия частицы вещества должны — в растворе ли или в паре — оказаться со свойствами, явно зависящими от их веса или массы. Объемы частиц в парообразном виде и оказываются одинаковыми. Нечто подобное этому должно ждать в растворах и тем в большей мере, чем частицы удаленнее друг от друга или раствор разбавленнее. А потому веса частиц должны сказаться в плотностях растворов, особенно разбавленных, а в производной при $p = 0$ или в A выражаются плотности разбавленнейших растворов. Следовательно, A должно зависеть не только от плотности растворенного вещества, но и от его частичного веса или от того частного $\frac{P}{d}$ (P — вес частицы, d — плотность), которое на-

зывается частичным или удельным объемом. Для NaHO удельный объем $=\frac{40}{2.13}=18.7$, т. е. почти такой же, как объем частиц воды, для KHO удельный объем $=\frac{56}{2.044}=27.4$ гораздо более объема частиц воды, а потому приращение уд. веса менее, чем от NaHO, и A меньше у растворов KHO, чем у растворов NaHO. Пропорциональности ждать нельзя, отношения сложны, их надо расследовать, накопляя взвешенные и проверенные факты.

Не могу оставить растворов таких обычных щелочей, как аммиак, кали, натр, не заметив еще раз, что предмет этот изучен до сих пор столь неполно и столь мало точно, что дальнейшая разработка, быть может, приведет к иным результатам, чем ныне возможны. Гуго Шифф (§ 22) считал возможным одною параболою выразить изменение плотностей всех растворов спирта, но для того должен был допустить в существующих определениях несуществующие погрешности значительной величины. Мы нашли необходимым 4 параболы. Но если бы допустить возможность погрешности ± 10, много 20, то вместо парабол (II), (III) и (IV) можно было бы принять одну. А для растворов щелочей погрешность среднего много более ± 10, вероятно доходит в некоторых случаях до ± 50, даже 100, а потому там, где мы могли признать лишь одну параболу (от 0 до $40^0/_0$ KHO, NaHO), быть может, придется признать со временем несколько. Есть даже поводы для допущения этого, но я не считаю их довольно вескими, чтобы высказывать.

§ 96. Растворы *водной окиси лития*, или едкой литины, были исследованы Кольраушем в том самом мемуаре, который указан в § 94. Он дает:

$p=$ 2.50		4.99		7.71	
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}=$ 1.0276	($t=17.8^\circ$)	1.0540	($t=20.5^\circ$)	1.083	($t=18.0^\circ$)

Из наблюдений Кремерса и Герлаха, которые мы приведем в следующей главе, известно, что при обыкновенных температурах расширение растворов хлористого лития меньше, чем NaCl

и KCl, и мало отличаются от расширения самой воды, т. е. «характерная температура» (§ 17) невысока, а потому можно думать, что $\frac{ds}{dt}$ для растворов литины малы. Приняв, что при уд. весе 1.1 $\frac{ds}{dt} = -3$, а при более слабых растворах изменяется пропорционально уд. весу, доходя для воды до —1.7 при тех температурах (от 15 до 20°), при которых нам должно сделать поправку, я думаю, что незначительно изменю результат Кольрауша:

p =	2.50	4.99	7.71
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$ =	10281	10553	10838
Парабола	10280	10554	10837

$$s = 9991.6 + 118.06p - 1.084p^2.$$

Следовательно, здесь A вышло не только положительным и бóльшим, чем 100, но еще и бóльшим, чем у едкого натра. А так как соединения лития имеют меньший уд. вес, чем соответственные соединения натрия (LiCl 2.04, NaCl 2.15, Li^2SO^4 2.21, Na^2SO^4 2.65 и т. д.), то можно думать, что и LiHO имеет меньшую плотность, чем NaHO, а потому если бы величина A исключительно зависела от плотности растворенного вещества, она должна была бы быть здесь меньшею, чем у растворов NaHO. Так как A более 100, то здесь должно ждать (§ 95), что объем раствора будет менее объема воды, в растворе содержащейся. Парабола дает для 5% $s = 1.0555$, для 10% 1.1064, следовательно 1000 г первого раствора имеют объем 947.4 куб. см, а вода 950.8. Объем килограмма 10% раствора = 903.9, а воды, содержащейся в растворе, 900.7. Если парабола, найденная нами, будет применяться далее 8%, что и должно ждать, то объем воды будет равен объему раствора при содержании p, которое определится равенством $9991.6 = (118.06 - 1.084p)\ (100 - p)$, отсюда $p = 8.4$, т. е. при 8.4% LiHO раствор занимает ровно такой же объем, как вода, в нем содержащаяся; при большем содержании объем раствора будет более воды, а при меньшем сжатие таково, что объем воды

более, чем раствора, из нее происходящего. Из веществ, до сих пор исследованных в растворах, это явление было известно для NaHO, Na^2CO^3, можем прибавить сюда еще LiHO и, вероятно, найдутся еще другие вещества, сравнительно с малым частичным весом, но более тяжелые, чем вода, а особенно при малом p или в самых разбавленных растворах. Серная кислота, хотя ее сжатие велико, не представляет рассматриваемого явления близ воды, потому что ее парабола (I) имеет A менее 100. Если взять и самую серную кислоту, то, несмотря на увеличение плотности, происходящее при прибавлении малого количества воды, все же объем раствора больше объема самой серной кислоты. Так, при 0° 1000 г H^2SO^4 занимают объем 539.7 куб. см, а 1000 г 99% раствора 539.2 куб. см; но объем серной кислоты, в этом растворе содержащейся, меньше объема раствора, потому что он = = 534.3 куб. см. Из этого примера, как и из анализа явления, очевидно, что явление, замечаемое при NaHO, Na^2CO^3 и LiHO, зависит, как и вообще объемные отношения, не от силы химического воздействия, а от искусственного способа рассмотрения явлений, совершающихся при растворении. По совокупности подобных соображений у меня и сложилось вышевысказанное убеждение о том, что, изучая объемные изменения растворов, мы только усложним задачу и без того многосложную. А потому в дальнейшем изложении я только вскользь предполагаю касаться объемных отношений растворов, тем более, что от уд. весов переход к объемам чрезвычайно легок.

Из плотностей щелочных растворов известен еще *едкий барит* в виде одного раствора, содержащего 2.67% BaH^2O^2. Его уд. вес $\frac{18.2^\circ}{4^\circ}$ по Кольраушу (l. c.) 1.0271. При $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ он, вероятно, около 10277, а потому A в параболе должно быть близко к +106.7.

§ 97. Кончая главу, относящуюся к растворам щелочей, я приведу сопоставление уд. весов и удельных объемов определенных частичных растворов изученных нами тел. Все уд. веса отнесены к пустоте, к 15°, к воде, считая уд. вес ее при 4° = 1. Таблица составлена, изображая состав $M + mH^2O$. Чрез v обозначен уд.

объем раствора [53]. Веса атомов приняты: H = 1, O = 16, S = 32, N = 14, Na = 23, K = 39, Li = 7, Ba = 137:

M	+200H^2O $s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	v	+100H^2O $s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	v	+20H^2O $s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	v	+10H^2O $s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	v
LiHO = 24	1.0069	3599	1.0145	1798	1.0687	359.3	1.1230	181.7
NaHO = 40	1.0119	3597	1.0252	1795	1.1133	359.3	1.2042	182.7
KHO = 56	1.0131	3609	1.0266	1808	1.1275	369.0	1.2249	192.7
NH^4HO = 35	0.9972	3645	0.9952	1845	0.9813	402.6	0.9669	222.4
$Ba(HO)^2$ = 171	1.0475	3600	—	—	—	—	—	—
$SO^2(HO)^2$ = 98	1.0172	3636	1.0339	1836	1.1525	397.4	1.2646	219.8
NH^3 = 17	0.9972	3627	0.9951	1826	0.9804	384.5	0.9640	204.3
C^2H^6O = 46	0.9979	3654	0.9949	1855	0.9816	413.6	0.9704	232.9
mH^2O	—	3603	—	1801.5	—	360.3	—	180.15

Это сопоставление показывает прежде всего, что удельные объемы растворов не могут сами по себе дать твердой опоры для суждения о явлениях, при растворении происходящих.[1] Николь (Phil. Mag., Aug., 1883; Ber., *17*, 492) утверждает равноостаточность удельных объемов, хотя Бертело за 10 лет пред тем (C. r., *76*, 1046, 1873) уже показал, что эта равноостаточность лишь приближенна, и замена натрия калием не дает постоянной разности удельных объемов = 10, а от 9 до 11. В растворах едких щелочей при большом разбавлении (100 или 200H^2O) разность близка к 12, при меньшем (10 или 20H^2O), она близка к 10. Еще виднее это непостоянство разности удельных объемов при сравнении растворов LiHO и NaHO или KHO и NH^4HO. В этом последнем случае разность NH^4 — K изменяется от 36 до 29.7 при переходе от растворов с +200 к растворам с +10H^2O. Отношение C^2H^6O к NH^4OH имеет обратный характер. Удельные объемы зависят от

[1] В удельных объемах есть одна незаменимая выгода наглядности и другая, также немаловажная — различие растворов большего и меньшего, чем у воды, уд. веса исчезает. Так, удельные объемы растворов серной кислоты оказываются близкими к удельным объемам растворов NH^4HO, но разность изменчива и здесь. При $m = 200$ она для $NH^4HO - H^2SO^4 = 9$, при $m = 100$ она почти та же, но при $m = 20$ она = 5.2, при $m = 10$ она уже только 3.6. Следовательно, это преимущество удельных объемов — только кажущееся и, так сказать, лишь соблазняющее, а не истинное

частичного веса и уд. веса, и не подлежит сомнению, что уд. веса растворов находятся в зависимости как от плотности растворенных веществ, так и от их частичного веса. Оттуда и ведет свое начало та отдаленная зависимость, которая существует между удельными объемами растворов и их составом. Но дело становится, мне кажется, более способным к разработке, когда обратимся прямо к уд. весам растворов. Очевидно прежде всего, что плотность растворяемого тела влияет на величину уд. веса растворов очень ясно, спирт и аммиак оттого и дают растворы меньшего уд. веса (и большего удельного объема), чем вода, что сами легче ее. И соединения калия, более легкие, чем натриевые, дают при равном процентном содержании растворы KHO более легкие, чем NaHO. Но литиевые соединения, более легкие, чем натриевые, дают при равных процентных содержаниях щелочные растворы более тяжелые. Здесь явно, а в других случаях сокрыто, проявляется влияние частичного веса, потому что у литиевых соединений он менее, чем у натриевых. Оттого и выходит, что при равных частичных количествах плотность растворов LiHO менее, чем NaHO, а растворы KHO и $Ba(HO)^2$ имеют еще гораздо больший уд. вес. Но должно ограничиваться теперь этим заключением, потому что только при умножении числа растворов явится возможность установить ясно влияние частичного веса растворенного тела же на плотность растворов.

В заключение прилагаю таблицу[1] уд. весов растворов едкого кали и едкого натра для $\frac{15°}{4°}$ в пустоте, считая уд. вес воды при

---

[1] Полученный мною вывод очень сильно отличается от того, который сделал Герлах (в Zs. anal. Ch., *8*, 279, 1869) для едкого кали:

	10%	20%	30%	40% KHO	
	1.083	1.177	1.288	1.411	при $\frac{15°}{15°}$
Разность	—9	—14	—8	+5	

Для едкого же натра выводы сходствуют. Различие от выводов Шиффа еще значительнее для KHO, но опять для NaHO вывод близок к тому, который сделан мною.

$15^\circ = 0.99916$, и так как точность данных сомнительна, до $\pm \frac{7}{10000}$, то даю лишь тысячные:

$p =$	5	10	15	20	25	30	35	40%	
NaHO =	1.057	1.113	1.169	1.224	1.278	1.332	1.384	1.436	$\frac{15^\circ}{4^\circ}$
KHO =	1.045	1.092	1.141	1.191	1.243	1.296	1.350	1.406	$\frac{15^\circ}{4^\circ}$

22 мая 1887 г. Баблово

Глава VI

РАСТВОРЫ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

§ 98. Из растворов кислот, кроме серной (гл. III), *соляная* или *хлористоводородная* HCl изучена лучше всех, именно потому, что Кремерс (Pogg. Ann., *108*, 141, 1859) и Мариньяк (1870, § 19) определили зависимость s от t и от p. Мариньяк прямо придал своим определениям, сделанным от 0 до 30°, тот вид $S_t = S_0 - Dt - Et^2$, который мы применяли при исследовании растворов спирта (гл. IV); его уд. веса исправлены во всех отношениях, так что можно прямо дать его результаты, а затем и исследования Кремерса привести к тому же виду. Состав выражен $HCl + mH^2O$:

$m =$ 6.25	$S = 11304.0 - 5.049t + 0.00005t^2$	$p = 24.16$ [1]
12.5	$10736.7 - 3.001t - 0.01666t^2$	13.96
25	$10394.6 - 1.580t - 0.03253t^2$	7.50
50	$10206.5 - 0.673t - 0.04378t^2$	3.90
100	$10107.1 - 0.313t - 0.04845t^2$	1.99
200	$10056.0 - 0.173t - 0.04847t^2$	1.00

Если сличить эти расширения *при одинаковых уд. весах* с расширением растворов NaCl и H^2SO^4, то у NaCl они менее, чем у HCl и H_2SO_4, а у растворов этих двух кислот они почти одни и те же. Для сличения сопоставим значения $\frac{ds}{dt}$ при 0° (§ 37):

[1] Атомные веса приняты: H = 1, Cl = 35.5, O = 16. Замена Cl = 35.37 может иметь реальное значение только для очень крепких растворов.

$s\frac{0^\circ}{4^\circ}=$	1.13	1.07	1.04	1.02	1.01
$\frac{ds}{dt}0^\circ$ HCl	5.05	3.00	1.58	0.67	0.31
$\frac{ds}{dt}0^\circ$ H^2SO^4	1.63	2.97	1.63	0.68	0.40

Очевидность сходства выступает особенно в том, что знак у коэффициента при t^2 для слабых растворов HCl отрицательный, а для раствора, имеющего уд. вес 1.13, малый, но положительный. Это значит, что около плотности 1.13 этот коэффициент $=0$. Конечно, такое же явление мы видели у серной кислоты (§§ 33, 34 и 37), и притом перемена знака там отвечает раствору, имеющему плотность около 1.2. Вообще же изменение D и E в формуле $S=S_0-Dt-Et^2$ явно зависит от уд. веса. Для NaCl, Na^2SO^4 и т. п. величины D меньше при тех же S_0, и зависимость D от плотности выражается проще, чем, например, от m или p.[1]

Кремерс относит (как § 16) уд. веса и объемы к 19.5°:

c	$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	0°	40°	60°	80°	100°
8.9	1.0401	$v=$ 0.99557	1.00707	1.01588	1.02639	1.03855
16.6	1.0704	379	781	1665	2676	3801
25.5	1.1010	221	877	1794	2791	3867
35.8	1.1330	079	990	1969	2986	4056
46.6	1.1608	0.98982	1.01063	2108	—	—

Переводя концентрации c в проценты, исправляя уд. веса на температуру воды, т. е. относя их к воде при $4^\circ=10000$, получаем:

p	$\frac{0^\circ}{4^\circ}$	19.5	40°	60°	80°	$\frac{100^\circ}{4^\circ}$
8.18	$s=$ 10430	10384	10311	10222	10117	9999
14.24	10753	10686	10603	10511	10408	10295
20.32	11077	10991	10896	10797	10693	10582
26.36	11415	11310	11199	11092	10982	10869
31.79	11706	11587	11465	11348	—	—

[1] Этому можно, а быть может, и должно дать объяснение в зависимости от того, что как s, так и D и E стоят в параболической зависимости от p, если справедлива вообще найденная нами для спирта (гл. IV) неизменность (с переменой температуры) состава определенных соединений, составляющих грани применения парабол.

Эти числа выражаются равенствами:[1]

$p = 8.18$	$s_t = 10429 - 2.05t - 0.0225t^2$
14.24	$10754 - 3.25t - 0.0137t^2$
20.32	$11077 - 4.24t - 0.0071t^2$
26.36	$11415 - 5.21t - 0.0025t^2$
31.76	$11706 - 6.16t - 0.0032t^2$

О степени согласия этих формул с наблюдениями можно судить из примера среднего раствора, $p = 20.32\%$:

$t =$	0°	19.5°	40°	60°	80°	100°
Опыт	11077	10991	10896	10797	10693	10582
Формула	11077	10991	10896	10797	10692	10582

Из этого согласия очевидно, что прием, здесь примененный, в достаточной мере отвечает действительности и облегчает всякие исследования, касающиеся расширяемости растворов.

Кольб (C. r., *74*, 737, 1972) дал обширный ряд определений плотностей при $\frac{0°}{0°}$ при $\frac{15°}{0°}$. Его уд. веса исправлены в отношении к взвешиванию в воздухе, и, следовательно, требуется только их отнести к 4°, но эта поправка всего составляет менее 2 (если уд. вес воды 10 000) при высшей концентрации и притом одинакова для 0 и 15°, а потому я прямо вывожу разности $s_0 - s_{15}$:

p	$d\frac{0°}{0°}$	$d\frac{15°}{0°}$	$s_0 - s_{15}$	p	$d\frac{0°}{0°}$	$d\frac{15°}{0°}$	$s_0 - s_{15}$
0	10000	9993	7*	25.96	11370	11308	62
2.22	10116	10103	13*	29.72	11569	11504	65
3.80	10202	10189	13	31.50	11666	11588	78*
6.26	10335	10310	25*	34.24	11806	11730	76
11.02	10581	10557	24	36.63	11931	11844	87*
15.20	10802	10751	51*	38.67	12026	11938	88*
18.67	10988	10949	39	40.51	12110	12021	89
20.91	11101	11048	53	41.72	12165	12074	91*
23.72	11258	11196	62*	43.09	12216	12124	92

[1] Применяемый здесь способ перехода от данных Кремерса к величинам, дающим возможность сравнения с другими наблюдателями, гораздо легче, прямее и точнее, чем те способы, которые приняты в §§ 16 и 33.

Разности $s_0 - s_{15}$ возрастают вместе с p и могут быть выражены с возможною точностию равенством

$$s_0 - s_{15} = 7.1 + 2.241p - 0.0010p^2. \quad (a)$$

Хотя эта формула дает для половины данных Кольба бо́льшие цифры, чем опыт, но для другой половины, и притом в перебивку, — меньшие. Например, для 2.22% опыт 13, формула 12.07; для 3.80% опыт 13, формула 15.60; для 15.20% и 18.67 опыт 51 и 39, формула 41.83 и 48.48. Сличая числа Кольба с данными Кремерса и Мариньяка, легко видеть, что некоторые числа Кольба очень далеки от правды, а другие, которые отмечены звездочкой, к ней ближе. Поэтому я расчел затем лишь эти последние и получил:

$$s_0 - s_{15} = 7.1 + 3.00p - 0.0233p^2. \quad (b)$$

Но мы увидим далее, что и в этом виде числа Кольба для расширения нельзя считать достоверными.

Гротриан (Pogg. Ann., *160*, 256, 1877), определяя вязкость растворов, дает следующие уд. веса (они отнесены к 4° и пустоте, судя по «Wiedemann Annalen», *8*, 539, 1879):

3.99%	8.20° = 10202	20.90° = 10176	27.66° = 10156
8.79[1]	9.14 = 10434	20.39 = 10410	27.78 = 10385
17.95	10.12 = 10904	20.10 = 10862	29.76 = 10819
29.95	10.52 = 11527	19.42 = 11478	32.05 = 11403

По этим данным находим уд. веса при 15 и 30°:

$p =$	$\frac{15^\circ}{4^\circ}$	$\frac{30^\circ}{4^\circ}$	$s_{15} - s_{30}$
3.99	10190	10148	42
8.79	10422	10379	43
17.95	10884	10818	66
29.95	11502	11415	77

Числа эти недостаточно многочисленны и стройны, а потому не могут служить для установки истинных значений ввиду более обширных и точных данных.

[1] В этих наблюдениях, вероятно, есть ошибка.

Значения разностей $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ легко выводятся из формул, данных в начале параграфа. Так, по формулам, выведенным из данных Кремерса:

p =	8.18	14.24	20.32	26.36	31.79%
s_{15} =	10393	10702	11012	11336	11614
$s_0 - s_{15}$ =	36	52	65	79	92
$s_{15} - s_{30}$ =	46	58	71	80	90

А эти данные отлично выражаются параболами

$$s_0 - s_{15} = 16.9 + 2.296p + 0.0035p^2;$$
$$s_{15} - s_{30} = 28.7 + 2.164p - 0.0071p^2.$$

Так, эти параболы для вышеуказанных процентов дают

$s_0 - s_{15}$ =	36,0	50.3	65.0	79.8	92
$s_{15} - s_{30}$ =	45,9	58.1	69.7	80.8	90.3

Из данных Мариньяка находим:

p =	1.00	1.99	3.90	7.50	13.96	24.16
s_{15} =	10042 5	10091.5	10186.6	10363.6	10687.9	11228.2
$s_0 - s_{15}$ =	13.5	15.6	19.9	31.0	48.8	75.8
$s_{15} - s_{30}$ =	35.3	37.4	39.7	45.7	56.2	75.8

Должно заметить, что для слабейших растворов (от 1 до 4%) данные Мариньяка относительно расширения показывают иную зависимость от состава, чем более крепкие растворы, потому что для воды ($p = 0$) $s_0 - s_{15} = 9998.7 - 9991.6 = 7.1$, а, судя по ходу изменения крепких растворов, здесь должно получиться большее число. Но мы введем эти точные числа, т. е. сочтем $s_0 - s_{15} = 7.1$ и $s_{15} - s_{30} = 33.9$ и получим для параллелизма с другими данными одну общую, так сказать, предварительную параболу:

$$s_0 - s_{15} = 7.1 + 3.25p - 0.0194p^2;$$
$$s_{15} - s_{30} = 33.9 + 1.55p + 0.0063p^2.$$

Интерполируя одною параболою всю совокупность данных, я желаю только достичь возможность простейшим и скорейшим

образом получить возможность сличать данные разных наблюдателей, а вовсе не хочу утверждать о точной применимости одной параболы для всей совокупности данных от 0 до 40%. Вопрос о числе парабол должно решать, конечно, по уд. весу, а не по его изменениям от нагревания.

Для сличения данных и для дальнейшего пользования ими сопоставим теперь сделанные выводы:

		$p=$ 5	10	15	20	25	30	35	40%
$s_0 - s_{15}$	Мариньяк	—	40.2	52.1	64.2	76.5	88.9	—	(?)
	Кремерс	22.9	37.7	51.5	64.3	76.2	—		(?)
	Кольб (a)	18.3	29.4	40.5	51.5	62.5	73.4	84.3	95.1
	(b)	21.5	34.8	46.9	57.8	67.6	76.1	73.5	89.8

Это сопоставление заставляет считать данные Кольба для расширения недостаточными, а потому мы станем пользоваться далее только средним выводом из Мариньяка и Кремерса:

$s_{15} - s_{30}$	Кремерс	—	49.6	59.6	68.1	78.4	87.2	—	(?)
	Мариньяк	41.8	50.0	58.6	67.5	76.7	—	—	(?)
	Гротриан	40	51	61	69	74	78	—	—

Согласие этих данных показывает, что на данные Кремерса и Мариньяка можно вполне опираться в дальнейших выводах о расширении растворов соляной кислоты. Поэтому после сличения сведений об уд. весах при 15° мы обратимся вновь к сведениям о расширении.

§ 99. Обращаясь к уд. весам растворов HCl, мы должны прежде всего привести данные Юра (Dictionary of Chemistry, 1881, мною взяты из «Schweiger's Journal für Chemie und Physik», *35*, 440, 1882), который, исходя из раствора 37.6%, $d\ \frac{60}{60}$° Ф = 1.1920 дает чрез проценты содержания этой кислоты плотность растворов, но из мемуара не ясно, которые плотности определялись опытом и какие расчетом, а потому я привожу 10 данных чрез равные промежутки. Под знаком *d* даны подлинные плотности, а затем

разочтенные из них уд. веса при 15°,[1] производя поправку на пустоту и считая воду при $4° = 10\,000$:

p	$d\frac{15.55°}{15.55°}$	$s\frac{15°}{4°}$	$\frac{ds}{dp}$	p	$d\frac{15.55°}{15.55°}$	$s\frac{15°}{4°}$	$\frac{ds}{dp}$
37.60	1.1920	11910	47	18.80	1.0960	10951	52
33.84	1.1735	11725	47	15.04	1.0765	10756	52
30.08	1.1550	11540	51	11.28	1.0571	10562	51
26.32	1.1351	11342	52	7.52	1.0380	10371	51
22.56	1.1155	11146	52	3.76	1.0190	10181	50

Юр заметил (а затем Кольб), что плотности изменяются почти пропорционально содержанию HCl, и это облегчает возможность интерполирования. Действительно, значения $\frac{ds}{dp}$, приведенные в последнем столбце, почти постоянны. Из этих данных получаем:

$p =$	5	10	15	20	25	30	35%
$s\frac{15°}{4°} =$	10243	10497	10753	11013	11273	11536	11786

За Юром по времени следуют исследования Кремерса (§ 98), вышеприведенные к $\frac{15°}{4°}$. Чтобы их интерполировать, я нашел из трех первых данных (8.18, 14.24 и 20.32%) параболу $s_{15} = 9975.8 + 51.01p - 0.001p^2$. Она применена для определения s при 5—20%. Для 20—30% взяты данные для 20.32, 26.36 и 31.79%. Они дали $s = 9812.3 + 63.21p - 0.2051p^2$. Эти параболы дали:

$p =$	10	15	20	25	30
$s\frac{15°}{4°} =$	10486	10741	10996	11264	11524

Все без исключения уд. веса вышли меньше Юра и притом разность почти постоянна. Должно у Мариньяка и других иссле-

[1] Для перехода к 15° служили сведения предыдущего параграфа, а именно средние Кремерса и Мариньяка. Находилась $\frac{ds}{dt}$ при 15.3° по проценту HCl и чрез помножение на разность температур находилась поправка. Так сделано и далее в других случаях.

дователей искать решения, где действительность. Числа Мариньяка дали от 0 до 3.9% при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ $s = 9991.6 + 60.95p - 0.25p^2$, а от 7.5 до 24.16% $s = 10004.5 + 46.633p + 0.1663p^2$. Отсюда по данным Мариньяка:

$p =$	5[1]	10	15	20	25
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10241.0	10487.5	10741.4	11003.7	11274.3

Для низших процентов согласие с Кремерсом полное, а для двух последних числа выше, так что числа Юра для 25% согласуются с Мариньяком.

Данные Кольба (§ 98) для 15° сперва были приведены к воде при 4°, считая ее = 10 000, потом интерполированы по частям:

$p =$	5	10	15	20	25	30	35	40
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10247	10503	10740	11002	11258	11517	11767	11995

Эти данные по согласию со средним выводом имеют значение большее, чем числа Юра, но меньшее, чем Кремерса. Очевидно, следовательно, что при 15° данные Кольба точнее, чем его числа при 0°, потому что разность $s_0 - s_{15}$ у него, как видели выше, заключает много неточностей.

Оставляя в стороне другие систематические данные (например, Томсона, Вагнера и других), мы остановимся еще на ряде чисел Бертело и Кольрауша, потому что их числа представляют значительную ширину концентраций, особенно числа Бертело (C. r., *76*, 679, 1873), который выразил состав через $HCl + mH^2O$. Наблюденные плотности *d* мы считаем (не указано в оригинале) относящимися к воде при 15° и не исправленными на взвешивание

[1] Для 5% взято среднее; по первой параболе 10240.1 и по второй 10241.8.

в воздухе, а потому их приводим к пустоте, $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ и состав перечисляем на проценты:

m	d	t	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	%	m	d	t	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	%
2.745	1.215	13°	12121	42.5	6.70	1.116	17°	11158	23.2
2.93	1.203	13	12004	40.9	10.54	1.082	13.5	10804	16.1
3.20	1.196	13	11934	38.8	14.90	1.063	14	10616	12.0
3.45	1.190	17	11902	37.0	22.31	1.042	14.5	10409	8.3
3.56	1.183	17	11831	36.3	48.0	1.0205	13	10194	4.1
3.99	1.171	17	11711	33.7	50.4	1.020	13	10190	3.9
5.07	1.144	17	11439	28.6	∞	1.000	15?	9992	0

Интерполируя по частям, отсюда получаем:

$p=$	5	10	15	20	25	30	35	40
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10240	10505	10757	10995	11251	11513	11771	11976

Числа эти очень сходны с выводом Кольба.

Ф. Кольрауш (Pogg. Ann., *159*, 233, 1876) дает 6 определений, из которых мы выводим уд. веса при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$:

$p=$	4.74	9.81	19.50	29.48	29.54	39.03
$\frac{t^\circ}{4^\circ}=$	1.0231	1.0482	1.0980	1.1497	1.1505	1.1988
$t=$	14.1°	14.6°	13.9°	14.9°	14.2°	12.0°
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10229	10481	10975	11496	11500	11967

Отсюда получаем:

$p=$	5	10	20	30	40%
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10242	10492	11001	11524	12013

Эти числа представляют тождество, в пределе погрешностей наблюдения ± 3, с результатами наблюдений Мариньяка.

§ 100. При выводе среднего, «вес» определений Юра принят за 1, Кольба и Бертело 2, Кремерса и Кольрауша 3, Мариньяка 5:

% HCl	Уд. вес. $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ среднее наблюдений	парабола (I)	$\frac{ds}{dp}$	% HCl	Уд. вес. $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ среднее наблюдений	парабола (II)	$\frac{ds}{dp}$
0	9991.6	9991.6	49.4	30	11522	11522	50.7
5	10242	10240	50.0				
10	10490	10492	50.6	35	11773	11770	48.3
15	10744	10746	52.1				
20	11001	11003	51.7	40	11997	12005	45.9
25	11266	11263	52.3				

Качество наблюдений, послуживших для вывода среднего, таково, что и в нем еще остались, без сомнения, погрешности немаловажные, вероятно, в среднем не менее ± 5, а именно, от ± 3 до ± 10.

Прежде всего должно обратить внимание на то, что возрастание плотности соляной кислоты почти пропорционально процентному содержанию HCl, и если бы не было точных наблюдений, то уд. вес можно было бы считать стоящим в прямолинейной зависимости от p. Например: $0\% = 1.00$, $10\% = 1.05$, $20\% = 1.10$, $30\% = 1.15$, $40\% = 1.20$, т. е. принять $d = 1 + 0.005p$. И если бы это допустить, а затем эксполировать, то плотность жидкой HCl ($p = 100$) была бы 1.5. А между тем по наблюдению первых исследователей плотность жидкой HCl считалась 1.27, а Андзель (Landolt's Tabellen, 91) дает $0^\circ = 0.908$, $22.7^\circ = 0.808$, т. е. во всяком случае в растворах HCl, где-то между 40 и 100% должна быть наибольшая плотность и, следовательно, для крепчайших растворов должно ждать изгиба или перехода от прямолинейного возрастания $\left(\frac{ds}{dp} > 0\right)$ к постоянству $\left(\frac{ds}{dp} = 0\right)$. Начало такого изгиба уже, по-видимому, заметно в 40% растворе, потому что еще 30% раствор представляет плотность более 1.15, а 40% уже не более 1.20. Наблюдения, произведенные Дейке (Pogg. Ann., *119*, 156, 169, 1863) над насыщенными растворами HCl (в абсорбциометре), показывают, по-видимому, что уже при 45% изгиб яв-

ственно наступает. Берем его первые 6 чисел для насыщенных растворов:

$t=$	0°	4°	8°	12°	14°	18°
$s\frac{t^\circ}{t^\circ}=$	1.22572	1.22655	1.21851	1.21476	1.20743	1.20641
$p=$	45.148	44.361	43.828	43.277	42.829	42.344[1]
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	12139	12181	12129	12119	12058	12070

Для перехода от s при $\frac{t^\circ}{t^\circ}$[2] я исправил сперва данные Дейке в отношении к воде при 4° (§ 12), а потом привел к 15°, руководясь средним выводом из эксполирования формул Кремерса и Мариньяка. Они дают для 10° $\frac{ds}{dt}$ при $40\%=-7.1$, при $45\%=-7.8$. Эти числа едва ли далеки от действительности и во всяком случае для растворов, содержащих 42—43%, не портят чисел Дейке более, как на стотысячные доли уд. веса, а в наблюдениях автора, вероятно, содержатся погрешности, по крайней мере, в десятитысячных и ими должно объяснить, например, тот maximum, который виден при 44.4%.

Если возьмем общее среднее из всех разочтенных нами данных Дейке, то при $p=43.63\%$ $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=12\,116$, и тогда изгиб в сторону уменьшения меры возрастания уд. веса уже очевиден, потому что по $s=1+0.005p$ надо ждать $s=1.218$, а он вышел 1.212.[3] Но и здесь изгиб слаб, т. е. во всей шкале растворимости уд. веса соляной кислоты едва отступают от прямолинейности. Это обстоятельство весьма затрудняет расследование, потому что нужны очень точные определения, чтобы решить с точностию число пара-

[1] Титрование $KHO=42.507$, 42.464; титрование $AgNO^3=42.515$, приведены же числа как их дает автор.

[2] В мемуаре Дейке мне осталось неясным, действительно ли он относил свои уд. веса к воде при температуре насыщения, но так принимает он сам и Ландольт в своих таблицах.

[3] Невольно напрашивается замечание, что, быть может, предел растворимости находится именно в зависимости или связи с теми изменениями в плотностях, которые должны наступить около предела.

бол, которыми выражается зависимость плотности от процентного содержания. Попытаемся сделать, что возможно, при собранном запасе данных.

Пробуем сперва одну общую параболу. Для нахождения ее постоянных возьмем данные для $p=0$, 15 и 30%, потому что первое несомненно, а два других данных, равно отстоящих от 0%, довольно согласно определены разными наблюдателями, так что в среднем едва ли ошибка более ± 3. Эти данные дают $s=9991.6+$ $+49.107p+0.06355p^2$. Эта парабола дает для 40% 12 058, т. е. гораздо более наблюденных чисел, потому что даже по Кольраушу 12 013, а у всех других менее,[1] в среднем 11 997. Для 5% получается 10 239, а у всех наблюдателей более, в среднем 10 242. Для 10 и 20% числа параболы сходятся с наблюденными. Из этого ясно, что одной параболы недостаточно. Какие же определенные соединения между HCl и H^2O признать в растворах, чтобы найти грани парабол? Известно (Дальтон, Бино), что перегонка растворов соляной кислоты дает при обыкновенном давлении определенный раствор состава $HCl+8H^2O$, или $p=20.22\%$. Хотя прекрасные исследования Роско и Дитмара (1859) и показали, что при других давлениях состав получается другой (от 23% при давлении около $\frac{1}{10}$ атм., до 18% при 3 атм.), но, допуская некоторое влияние давления на диссоциацию, можно было бы еще объяснить существующие уклонения, если бы при других условиях опыта выступал все тот же состав $HCl+8H^2O$. Но, пропуская струю воздуха, растворы соляной кислоты дают опять постоянное соединение, близкое при обыкновенной температуре, по показанию Бино, к $HCl+6H^2O$, или 25.26%. И здесь исследования Роско и Дитмара показали изменчивость состава с температурою опыта, а именно при 0° 25%, при 50° 23.4%, при 100° 20.7%. Следовательно, понижая температуру и давление, в обоих слу-

[1] Кане дает (Gmelin-Kraut Chemie, 6 изд. 1877, Bd. 1 стр. 383) для 40.3% при 0° уд. вес 1.2109, что дает при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ $s=11\,994$, если исправить на пустоту, а это показывает также, что при 40% s менее 1.2.

чаях приходим примерно к одному и тому же составу, а именно близкому к $HCl + 6H^2O$. Так, например, исходя из того, что при 0° получается кислота состава 25.0%, при 50° 23.4% и при 100° 20.7, очевидно, что переход от 100° к 50° даст разность состава 2.7%, а переход от 50° к 0° даст лишь 1.6%, т. е. что при дальнейшем понижении температуры дойдем до неизменного с температурою состава. За такой состав, мне кажется, следует принять именно $HCl + 6H^2O$. Это допущение требует, чтобы растворы высшего содержания при всех температурах и давлениях разлагались как от уменьшения парциального давления, так и от увеличения температуры. Но это так и есть. С другой стороны, из сделанного допущения следует, что при низких температурах $HCl + 6H^2O$ будет кристаллизоваться целиком или обособляться, как определенное вещество, иными способами, а разлагаться чрез уменьшение давления не будет. Это следствие требует опытной проверки, и я ее постараюсь сделать, когда приступлю к опытам при низких температурах. Далее, из сделанной гипотезы очевидно, что $HCl + 6H^2O$ при высших температурах, например при обыкновенной, диссоциирует и дает в определенных условиях давления и температуры определенные жидкие продукты диссоциации, называемые растворами. Наконец, если наше предположение справедливо, оно должно вести к тому, что состав $HCl + 6H^2O$ должен образовать одну из граней парабол, выражающих уд. веса растворов в зависимости от процента, если при этом и наша гипотеза прямолинейности производных справедлива. А потому, положив $p = 25.26$ гранью, испытаем две параболы, для растворов большей и меньшей крепости.

Для высших чем 25% концентраций остаются три средних данных: 30, 35 и 40%. Они дают параболу

$$s = 9449 + 85.3p - 0.540p^2.$$

Парабола эта своими коэффициентами сильно отличается от вышенайденной и к данным меньшей концентрации не подходит вовсе, например для 20% дает 10 939 вместо 11 001. Что же касается до высших концентраций, то таких данных немного, и они

сомнительны, но для 43.63% она дает $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=12\,143$, что более числа (12116), вытекающего из определений Дейке, но точность его данных сомнительна. Для испытания в этом отношении можно еще взять числа Кольба (§ 72):

$p=$	38.67	40.51	41.72	43.09	
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	11936	12019	12072	12122	Кольб
Парабола $=$	11940	12018	12068	12122	
	-4	$+1$	$+4$	0	

Согласие достаточно полное для эксполирования и для точности данных Кольба, которые менее средних для высших концентраций. Следовательно, найденная парабола идет за предел известных растворов. А она дает $\frac{ds}{dp}=85.3-1.08p$, т. е. дает наибольшую плотность около 79%, следовательно, она отвечает и требованию наибольшей плотности, выше нами выведенному. Наибольшая плотность раствора, если до него парабола наша будет применима, будет иметь плотность около 1.282.

Соединению $HCl+6H^2O$ отвечает при $\frac{15^\circ}{4^\circ}s=11259.1$. Эта плотность должна служить для расчета следующей параболы. Но так как растворы высшей крепости менее известны, чем низшей, то мы сделаем расчет параболы от 0 до 25% независимо от найденного уд. веса, и тогда обратно перечислим вышенайденную параболу, с которой я начал расчет лишь для того, чтобы связать вышеизложенные соображения о наибольшей плотности с признанием соединения $HCl+6H^2O$.

§ 101. Так как предварительные расчеты уже показали, что от 5 до 25% можно принять одну параболу, то по средним уд. весам для 5, 10, 15, 20 и 25% и по способу наименьших квадратов получилась парабола (a): $s=9999.4+48.01p+0.1057p^2$; она вполне удовлетворяет данным, отступая от них только в стотысячных, но ее постоянное 9999.4 не отвечает воде ($p=0$), а потому я испытал принять постоянное воды 9991.6, но при этом взял в расчет еще данное для 3%, чтобы иметь близ воды большее

число данных. Из определений Мариньяка (§ 74), для 3% при $\frac{15^\circ}{4^\circ} s = 10142.2$, и производная при 3% = 50.45. Пользуясь этою производною, находим из данного (для 3.99%) Гротриана для 3% = 10140. Кроме того, для 3.65% Оствальд (J. pr. Ch., *16*, 385, 1877; *18*, 328, 1878) дает при $\frac{20^\circ}{20^\circ} \frac{1}{d} = 0.982420$, 0.982378 и 0.982405, среднее 0.98240, а потому $d \frac{20^\circ}{20^\circ} = 10179.2$ или $s \frac{20^\circ}{4^\circ} = 10161.5$. Оствальд же дает для этого раствора, считая объем при 0° = 1, объемы при 20° = 1.003043, 40° = 1.009444 и 60° = 1.018456, т. е. уд. вес $\frac{0^\circ}{4^\circ} = 10192.4$; $\frac{20^\circ}{4^\circ} = 10161.5$; $\frac{40^\circ}{4^\circ} = 10107.1$, а отсюда при $\frac{15^\circ}{4^\circ} s = 10171.4$ для 3.65%, следовательно, для 3% 10138.6. Среднее (Мариньяк, Гротриан, Оствальд) для 3% $\frac{15^\circ}{4^\circ} =$ 10140. Таким образом получено из данных для 0, 3, 5, 10, 15, 20 и 25%:

$$s = 9991.6 + 49.43p + 0.0571p^2. \qquad (I)$$

Вычисленные по этой параболе уд. веса даны рядом со средними в начале § 100. Хотя для 3% вычисленное s совпадает с наблюденным и хотя ни разу различие от среднего не превосходит погрешностей опыта, тем не менее есть повод думать, что для самых слабых растворов, быть может, и здесь, как в растворах серной кислоты, нужна добавочная парабола. Однако данные здесь недостаточно совершенны и согласны, чтобы можно было без новых определений решиться искать такую параболу, которая удовлетворяла бы слабейшим растворам. А потому я принял от 0% до $HCl + 6H^2O$ одну параболу (I). Она дает для 25.26% $s \frac{15^\circ}{4^\circ} = 11276.6$. Приняв его за несомненный, из средних для 30, 35 и 40% находим:

$$s = 9785.1 + 65.10p - 0.240p^2. \qquad (II)$$

По этой параболе уд. вес для 30 и 35% выходит очень близким к среднему, а для 40% выше среднего на 8, но все же полученный уд. вес 12005 еще меньше того, который вытекает из данных Кольрауша (12013).

Считаю необходимым сказать, что по причине недостаточно точных наблюдений и по малой изменчивости производной $\frac{ds}{dp}$ я признаю параболические постоянные для растворов HCl установленными с малою точностию и одно только достоверным и даже несомненным: одною параболою от 0 до 43% довольствоваться нельзя, необходимо, по меньшей мере, две, грань которых лежит между 20 и 30%. До 20% $\frac{ds}{dp}$ возрастает с возрастанием процента, а после 30 или 25% быстро падает.

Теперь мы можем вновь обратиться к температурному изменению плотностей или к величинам $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$. Прежде всего заметим, что они, прямо выражая (в конечных разностях) величины изменения уд. веса, легко могут служить как для вывода выражений $S_t = S_0 - Dt - Et^2$, так и для нахождения $\frac{ds}{dt}$ и определителя расширения k, потому что $s_0 - s_{15} = 15(D + 15E)$ и $s_{15} - s_{30} = 15(D + 45E)$, откуда $E = \frac{(s_{15} - s_{30}) - (s_0 - s_{15})}{450}$ и $D = \frac{3(s_0 - s_{15}) - (s_{15} - s_{30})}{30}$. А когда D и E известны, тогда $\frac{ds}{dt} = -(D + 2Et)$. Чтобы знать определитель расширения, должно знать s_0, а если s_{15} известно и $s_0 - s_{15}$ также, то их сумма $= S_0$, а потому $k = \frac{D + 2Et}{S_0}$. Этими выражениями определяется переход от применяемых здесь способов к тем, которые мы применяли в предыдущих главах для представления о расширении растворов от теплоты и обратно.

В § 98 даны значения $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ по данным Кремерса, Мариньяка и Гротриана. Из них берем среднее для области (I):

$p =$	0	5	10	15	20	25
$s_0 - s_{15} =$	7.1	23	39	52	64	76
$s_{15} - s_{30} =$	33.9	41	50	60	68	76

Из этого видно, что при пределе $HCl + 6H^2O$ значения $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ приравниваются, а потому тогда $E = 0$ и k есть величина постоянная, с температурою не изменяющаяся.[1]

[1] А так как это постоянство k отвечает соединению $HCl + 6H^2O$, несомненно, диссоциирующему, то непостоянство его напрасно Де-Геен и другие приписывают диссоциации.

Исходя отсюда и из величин, свойственных воде, легко было получить для области (I):

$$\left.\begin{array}{ll} s_0 - s_{15} = 7.1 + 3.376\,p - 0.0256\,p^2; & \text{при } 25.26\% = 76.06; \\ s_{15} - s_{30} = 33.9 + 1.669\,p; & \text{при } 25.26\% = 76.06. \end{array}\right\} \quad (\mathrm{I})$$

Разности этих формул от опыта нигде не превосходят погрешностей, в опыте возможных, т. е. ± 2. Так как для $HCl + 6H^2O$ при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ $s = 11276.6$, то уд. вес этого раствора

$$S_t = 11352.7 - 5.07t = 11352.7\,(1 - 0.000447t).$$ [1]

Что касается до расширения растворов области (II), то для них нет достаточного числа и согласия определений. Лишь очевидно: 1) что с возрастанием концентрации разности $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ возрастают, как это обычно и бывает у растворов, и 2) что здесь уже $s_{15} - s_{30}$ не более как в (I), а менее чем $s_0 - s_{15}$, т. е., что k здесь не возрастает с температурою, а уменьшается.

§ **102.** Растворы *бромистого* и *иодистого водорода*, HBr и HJ, мы рассмотрим рядом. Изучались мало и неполно, сведений

---

[1] Так как для воды определитель расширения около 48° достигает (§ 12) величины 0.000447, свойственной $HCl + 6H^2O$, то надо ждать (§§ 17, 32, 37), что характерная температура слабых растворов соляной кислоты лежит около 48°, если она вполне определяется выше высказанными соображениями и представляет действительное постоянство. Для испытания возьмем первый раствор Кремерса (§ 71). Для него $(p = 8.18)$ $St = S_0\,(1 - 0.000197t - 0.00000215t^2)$, следовательно, k или $-\frac{ds}{S_0 dt} = 0.000197 + 0.0000043t$, а потому величина 0.000447 достигается около 58°. Уже эта температура много выше 48°, а для растворов, более крепких, k достигает 0.000447, например для 20.32% — около 100%, а потому понятие о характерной температуре должно здесь усовершенствоваться. Но так как предмет этот представляет самостоятельный интерес, то я, быть может, перейду к нему в особой статье, чтобы не усложнять задач этого исследования, для которых понятие о характерной температуре имеет лишь второстепенное значение.

о расширении от теплоты вовсе нет, а поэтому для перехода к 15° я беру поправку из данных для серной кислоты равного уд. веса (§ 70 и 98). Конечно, в этом есть произвол,[1] но он не должен повести к большим погрешностям, потому что у Топсое и Бертело температуры наблюдения лишь на 2—3° отличаются от 15°.

Топсое (Ber., *3*, 403, 1870) дал для растворов HBr следующую таблицу:

p	d при $\frac{t°}{t°}$	t	p	d при $\frac{t°}{t°}$	t	p	d при $\frac{t°}{t°}$	t
7.67	1.055	14°	24.35	1.200	13°	43.12	1.419	13°
10.19	1.075	14	27.62	1.232	13	43.99	1.431	13
11.94	1.089	14	29.68	1.253	13	44.62	1.438	13
12.96	1.097	14	33.84	1.302	13	45.45	1.451	14
15.37	1.118	14	36.67	1.335	13	46.09	1.460	13
16.92	1.131	14	37.86	1.349	13	47.87	1.485	14
20.65	1.164	14	39.13	1.368	13	48.17	1.490	14

Эти числа приведены затем к пустоте, к $\frac{15°}{4°}$ и интерполированы; а полученный результат приведен в сопоставлении, данном в этом же параграфе. То же самое сделано и с определениями, сделанными тогда же тем же Топсое для иодистого водорода. Его данные для HJ:

p	d при $\frac{t°}{t°}$	t	p	d при $\frac{t°}{t°}$	t	p	d при $\frac{t°}{t°}$	t
2.29	1.017	13.5°	28.41	1.2535	13.5°	49.13	1.542	13.5°
7.12	1.0524	13.5	30.20	1.274	13.5	50.75	1.5727	13
10.15	1.077	13.5	33.07	1.309	13	52.43	1.603	12.5
12.21	1.095	13	36.07	1.347	13	53.93	1.630	14
13.09	1.102	13.5	38.68	1.382	13	56.15	1.674	13.7
15.73	1.126	13.5	40.45	1.413	13	57.28	1.696	13
19.97	1.164	13.5	43.39	1.451	13	57.42	1.703	12.5
22.63	1.191	13.8	45.71	1.4865	13	57.64	1.706	13.7
25.86	1.225	13.8	48.22	1.528	13	57.74	1.708	12

[1] Расширение соединений Br и J более, чем Cl, при том же уд. весе.

Бертело (C. r., *76*, 681 и 683, 1873) дает уд. веса растворов HBr и HJ, выражая состав числом частиц *m* воды на частицы HBr или HJ:

Бромистый водород				Иодистый водород				
m	d при $\frac{t^\circ}{15^\circ}$?	t	p[1]	m	d при $\frac{t^\circ}{15^\circ}$?		p	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$[2]
2.045	1.792	15°	68.7	3.00	2.031	$t = 14^\circ$	70.7	20269
3.46	1.600	14	56.5	3.25	1.984		68.6	19800
7.04	1.365	14	39.0	3.67	1.912		64.4	19082
9.78	1.280	13	31.5	4.35	1.808		62.0	18044
22.0	1.131	14	17.0	8.02	1.536		47.4	15331
32.17	1.093	13	12.3	10.18	1.413		41.1	14105
65.7	1.046	18	6.4	10.67	1.400		40.0	13975
133	1.023	18	3.3	19.5	1.256		26.7	12539

У Ф. Кольрауша (Pogg. Ann., *159*, 244, 1876) есть три данных для HBr и одно для HJ, но он упоминает, что растворы содержали свободные галоиды:

	5.25%	10.52%	15.66% HBr	5.09% HJ
$s_t =$	1.0341 (14.0°)	1.0708 (14.5°)	1.1089 (16.2°)	1.0379 (14.0°)
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10339	10706	11094	10376

Интерполируя эти данные, после приведения к пустоте и $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, получаем:

	Бромистый водород HBr				Иодистый водород HJ			
%	Топсое	Бертело	Кольрауш	Парабола	Топсое	Бертело	Кольрауш	Парабола
5	—	1.035	1.0322	1.0330	1.034	—	1.0372	1.0355
10	1.072	1.073	1.0669	1.0705	1.075	—	—	1.0752
15	1.113	1.113	1.1045	1.1103	1.118	—	—	1.1182
20	1.157	1.157	—	1.1569	1.164	—	—	1.1645

[1] H = 1, Br = 80, J = 127.

[2] Эти уд. веса приведены для примера, чтобы показать, как веден расчет.

	Бромистый водород				Иодистый водород			
%	Топсое	Бертело	Кольрауш	Парабола	Топсое	Бертело	Кольрауш	Парабола
25	1.204	—	—	1.2055	1.214	—	—	1.2141
30	1.256	1.260	—	1.2580	1.270	1.288	—	1.2670
35	1.313	1.316	—	1.3141	1.332	1.342	—	1.3275
40	1.375	1.375	—	1.3740	1.400	1.398	—	1.3986
45	1.437	—	—	1.4375	1.473	1.485	—	1.4784
50	—	—	—	1.5048	1.556	1.578	—	1.5668
55	—	1.575	—	1.5758	1.649	1.665	—	1.6639
60	—	—	—	1.6505	—	1.765	—	1.7695
65	—	1.728	—	1.7290	—	1.918	—	1.8838
70	—	—	—	—	—	2.012	—	2.0067

Определения Топсое идут стройнее, чем Бертело, но числа последнего для HBr очень близки к числам Топсое, для HJ у Бертело вообще выше. Погрешность чисел Бертело видна уже в том, что для $5^0/_0$ HBr у него получилось число выше, чем для HJ. Если же данные столь разноречивы, как здесь, то уверенности выводы, конечно, иметь не могут, особенно в отношении числа парабол и места их пересечения. Мы видели в гл. III и IV, что при уверенности только в тысячных долях уд. веса решение было бы очень сомнительным во многих случаях, а здесь нет часто уверенности даже в сотых, например для $30^0/_0$ HJ. Поэтому остается ограничиться предпочтительно числами одного наблюдателя, именно Топсое, и лишь самыми первыми выводами.

Ни для HBr, ни для HJ нет уже той близкой пропорциональности приращения уд. весов с приращением процентного содержания, какое характеризует растворы HCl и некоторых других тел (например, SO^2), здесь $\frac{ds}{dp}$ быстро растет с возрастанием p, т. е. B в параболах $s = C + Ap + Bp^2$ велико и положительно. Притом и величина производной $\frac{ds}{dp}$ сравнительно больше, чем у HCl, т. е. при равных процентах уд. веса больше. Близ $p = 0$ $\frac{ds}{dp}$ у HCl близка к 49, у HBr — к 64, у HJ — к 70, т. е. возра-

стает вместе с плотностию растворенного тела, но не пропорционально ей, а еще и в зависимости от величины частичного веса, но, конечно, нужны гораздо лучше изученные растворы, чтобы судить точнее об этой сложной зависимости. Однако несомненно, как видели уже Бертело, Кеммерер и другие, что не в равенстве удельных объемов галоидов должно искать решения этой зависимости. Так, если уд. вес $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ $HCl + 6H^2O = 1.1277$, удельный объем $= 128.1$. Для $HBr + 6H^2O$ ($p = 42.86$) уд. вес $= 1.409$, удельный объем $= 134.1$, для $HJ + 6H^2O$ ($p = 54.23$) уд. вес $= 1.641$, удельный объем $= 143.8$. Притом при различном числе паев воды разность удельных объемов будет неодинакова, потому что изменения уд. весов весьма неодинаковы для трех галоидных кислот, т. е. строение растворов их различно. Это видно уже из того, что постоянно кипящие или от пропускания воздуха остающиеся растворы HBr и HJ содержат иные количества частиц воды, чем такие же растворы HCl. Постоянно кипящий (126°, Бино, Топсое) раствор HBr содержит около 48% HBr, т. е. не около $8H^2O$, как для HCl, и только около $5H^2O$. Такой же раствор HJ, кипящий около 127°, содержит около 57% HJ, т. е. также около $5H^2O$. Растворы, не меняющие концентрации для HBr и HJ, имеют почти такой же состав, как постоянно кипящие, а у HCl — более концентрированы. Связующие силы частиц HBr и HJ значит меньше, чем HCl, в отношении к числу частиц воды. Это выразилось в термохимических исследованиях Бертело (C. r., *76*, 741, 1873) тем, что он, признавая $HCl + 8H^2O$ или $9H^2O$ и $HCl + 6H^2O$, признает $HBr + 4H^2O$ и $HJ + 4H^2O$. Однако должно согласиться с Розебомом (Rec. trav. ch., *5*, 326, 1886), что способы, которыми знаменитый французский термохимик руководится в своих выводах, не должны быть считаемы за могущие привести к достоверному заключению. Мне кажется, что изучение плотностей растворов, но, конечно, лишь подробное и возможно точное, может решать подобные вопросы с определенностию и ясностию большею, чем термохимические определения. Но я совершенно убежден в том, что два гидрата $HBr2H^2O$ и $HBrH^2O$, которые установил Розебом (l. c.), существуют как самостоятельные, хотя и легко диссоции-

рующие соединения, однако ныне нет еще сведений об изменении уд. веса около подобных гидратов, существующих при низких температурах и высоких давлениях, а поэтому над имеющимся запасом сведений возможно лишь испытание относительно гидратов, содержащих от 4 до $6H^2O$. Насколько можно судить по неотчетливым наблюдениям, ныне известным, ни для HBr, ни для HJ такие гидраты в растворах не выражаются. Это видно из того, что для HJ от 40 до 70% вполне достаточно одной параболы, а в этой среде заключаются упомянутые гидраты. Для бромистого же водорода даже на всем протяжении известных растворов оказывается достаточно одной параболы:

$$s = 9991.6 + 63.98p + 0.743p^2. \qquad \text{HBr}$$

Согласие этой параболы с запасом имеющихся данных совершенно отвечает их степени точности, как это видно из сличения наблюденных и вычисленных величин в предшествующей таблице. Что касается до растворов иодистого водорода, то для удовлетворения имеющемуся запасу необходимо взять две параболы: одну для растворов ниже 35%, другую для высших. И это не оттого, что первые определялись почти исключительно одним Топсое, а вторые преимущественно Бертело, но для данных одного Топсое нельзя довольствоваться одною параболою. Взяв данные до 35%, получаем:

$$s = 9991.6 + 69.47p + 0.660p^2. \qquad \text{HJ} \qquad \text{(I)}$$

Эта парабола, вполне удовлетворяющая слабым растворам, как видно из предшествующей таблицы, совершенно не подходит к крепким. Так, для 40% она дает 1.3826, а Топсое 1.400, Бертело 1.398, для 50% парабола 1.5115, а Топсое 1.556, Бертело 1.578. Поэтому должно где-то около 30% искать грань приложимости (I) и начала (II). Для 35% (I) дает $S = 1.3232$, а среднее опыта 1.337, именно: Топсое 1.332, Бертело 1.342. Их разность $= 0.010$, а разность среднего от расчета по (I) $= 0.014$. И хотя разность от Топсое $= 0.009$, но в его определениях, как видно из слабейших растворов, нельзя ждать столь большой

погрешности, а им приходится, по стройности данных, довериться по преимуществу. Поэтому я думаю, что грань лежит около $HJ + 15H^2O$ ($p = 32.16\%$), точнее же — между 12 и $20H^2O$.

Здесь ожидать точного определения грани невозможно, по разноречию и неполноте данных, а поэтому уверенности быть не может, хотя есть уверенность в недостаточности одной параболы. Для $HJ + 15H^2O$ по (I) $s = 12909$. Это сомнительное число (до ± 100) приходится взять за несомненное, и тогда, по совокупности мало согласных данных Топсое и Бертело, получается

$$s = 10709 + 12.93p + 1.725p^2. \qquad HJ\ (II)$$

Считаю необходимым заметить, что, по моему мнению, для HJ надо от 0 до 70%, вероятно, не 2, а 3 параболы, но числа, имеющиеся в распоряжении, не допускают изучения здесь подробностей. Они представляют тот особый интерес, что три галоидные кислоты относятся в растворах, при множестве пунктов сходства, в некоторых отношениях различно. Это различие становится очевидным, если сравнивать производные:

$p =$	0	10	20	30	40	50	60%
HCl $\frac{ds}{dp} =$	49.4	50.4	51.5	50.7	45.9	—	—
HBr $\frac{ds}{dp} =$	64.0	78.9	93.8	108.7	123.6	138.5	153.4
HJ $\frac{ds}{dp} =$	69.5	82.7	95.9	108.1	150.9	185.4	219.9

Для HCl производная сперва слабо возрастает, а потом слабо уменьшается. Для HBr все время она быстро возрастает и много больше, чем у HCl. Для HJ она сперва явно больше, чем у HBr, но растет медленнее, чем для HBr, а потому около 30% почти приравнивается с производною для HBr, но потом так быстро растет и достигает таких величин, какие нам еще не встречались.

Во всяком случае, $\frac{ds}{dp}$ для HBr ближе к $\frac{ds}{dp}$ для HJ, чем к $\frac{ds}{dp}$ для HCl. Необходимо ограничиться этими замечаниями, потому что все данные для растворов галоидоводородных кислот не допускают более подробных и уверенных заключений. Интерес теории растворов и самой природы галоидов, равно как постоянное применение в лабораторной и технической практике растворов этих кислот, заставляют желать скорейшего собрания более точных наблюдений, относящихся как к слабым, так особенно к возможно концентрированным растворам HCl, HBr и HJ. Сведений же о плотностях растворов фтористоводородной кислоты я не имею под руками, но в них должен выступить особо важный интерес, потому что HF очень близок к H^2O по весу входящих элементов, и сродство этих тел очень значительно. В следующей главе мы встретим сравнение растворов хлористых и фтористых щелочных металлов и по нему увидим, что можно ждать для растворов плавиковой кислоты. К растворам кислородных кислот хлора и иода мы обратимся, ознакомившись с растворами азотной.

§ **103.** Расширение восьми растворов *азотной кислоты* определил Кремерс (Pogg. Ann., *114*, 63, 1861), дав их плотности (в безвоздушном пространстве) при $\frac{19.5°}{19.5°}$, а содержание азотной кислоты придется определить из других данных. Расчет ведем, как для HCl (§ 98), дав сперва подлинные числа:

$d\frac{19.5°}{19.5°}$	0°	19.5°	40°	60°	80°	100°
1.0682	v_t = 0.99340	1	1.00916	1.01998	1.03268	1.04689
1.1264	99044	1	01142	2399	3804	5356
1.1780	98826	1	1343	2772	4344	6066
1.2280	639	1	1530	3144	4902	6803
1.2580	527	1	1645	3373	5252	7283
1.3048	363	1	1827	3736	5802	8032
1.3518	201	1	1997	4078	6326	8735
1.3820	115	1	2100	4281	6636	9154

Отсюда выводятся уд. веса, считая H^2O $4° = 10000$:

$t =$ 0°	19.5°	40°	60°	80°	100°
$s\frac{t°}{4°} =$ 10736	10665	10568	10456	10328	10187
11354	11246	11118	10982	10834	10674
11901	11761	11605	11444	11271	11088
12429	12260	12075	11886	11687	11479
12747	12559	12356	12149	11932	11707
13244	13027	12793	12558	12313	12059
13743	13496	13232	12967	12693	12412
14062	13797	13513	13230	12939	12641

Эти числа выражаются равенствами:

$S_t = S_0 - Dt - Et^2$	$S_0 - S_{15}$	Вычислено [1]	$S_{15} - S_{30}$
$S_t = 10736 - 3.37t - 0.0213t^2$	55	54.7	65
$11354 - 5.25t - 0.0156t^2$	82	81.8	89
$11901 - 6.88t - 0.0125t^2$	106	106.0	112
$12429 - 8.47t - 0.0100t^2$	129	129.4	134
$12747 - 9.40t - 0.0100t^2$	143	143.4	148
$13243 - 10.75t - 0.0110t^2$	164	165.3	169
$13743 - 12.41t - 0.0090t^2$	188	187.4	192
$14062 - 13.41t - 0.0080t^2$	202	201.5	207

Числа последних столбцов представляют величины: 1) изменяющиеся пропорционально удельному весу и 2) очень близкие для слабых растворов с числами серной и соляной кислот. Так как оба эти замечания могут иметь при дальнейшем исследовании значение, то мы над ними остановимся; это тем более полезно, что здесь нет состава, а одно температурное изменение уд. весов.

Значения $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ очень близко к действительности выражаются в линейной зависимости от уд. веса при 0° или s_0, а именно:

$$s_0 - s_{15} = 0.04420s_0 - 420.1;\ ^{2}$$
$$s_{15} - s_{30} = 0.04284s_0 - 397.2. \qquad (A)$$

[1] По прямолинейному уравнению (А).

[2] Совокупность равенств дает при 15° $\frac{ds}{dt} = 0.0029s_0 - 27.24$. Можно выразить, конечно, разность и в уд. весе при 15°, например, $s_0 - s_{15} = 0.04624s_{15} - 439.4$.

Степень близости в действительности видна из сличения данных для $s_0 - s_{15}$ в предшествующей таблице.[1] Выведенные отношения дают легкую возможность определить изменение уд. веса для всякого раствора азотной кислоты, имеющего уд. вес от 1.07 до 1.41. Но экстраполировать вне этих пределов не следует без соответственных наблюдений, как видно из примера серной кислоты, что далее доказывается. Сверх того, для воды, когда $s_0 = 9998.7$, формула дает $s_0 - s_{15} = 21.9$, а в действительности эта разность тогда $= 7.1$. Это показывает, что для слабейших растворов найденные формулы не прилагаются.

Чтобы сличение с растворами серной кислоты облегчить, я привожу таблицу значений $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$, вычисленную по данным § 37. Мы ею не раз будем пользоваться:

H^2SO^4	s_0	$s_0 - s_{15}$	$\frac{s_0 - s_{30}}{30}$	$s_{15} - s_{30}$
$p =$ 0	9999	7.1	1.4	33.9
2.65	10192	21	2.1	43
5.16	10372	32	2.7	50
9.82	10716	51	3.7	59
17.88	11336	80	5.5	84
24.62	11870	96	6.4	97
30.34	12345	105	7.0	105
35.25	12760	111	7.4	110
40.50	13229	113	7.5	113
47.58	13886	116	7.7	116
52.13	14306	121	7.9	117
57.65	14889	126	8.2	121
73.13	16655	145	9.6	142
84.48	17943	167	11.0	163
91.59	18435	161	10.6	157
100	18528	157	10.3	151

Из сравнения этих чисел с соответственными числами азотной кислоты видна большая близость до уд. веса около 1.2, но все же при тех же уд. весах азотная кислота дает бо́льшие $s_0 - s_{15}$, чем.

[1] Из него ясно, что, строго говоря, нужна парабола, но ее ветвь здесь очень близка к прямой линии, т. е. коэффициент при s_0 очень мал.

серная, а после уд. веса 1.2 близость чисел прекращается: для азотной кислоты разности $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ все продолжают быстро расти и $s_0 - s_{15}$ менее $s_{15} - s_{30}$, а для серной возрастание становится медленным и $s_{15} - s_{30}$ становится меньше, чем $s_0 - s_{15}$. При уд. весе 1.4 для азотной кислоты $s_0 - s_{15}$ около 200, а у серной кислоты только 120. Следовательно, сюда продолжается еще для азотной кислоты прежняя законность изменения плотностей с температурою, а у серной уже ранее наступила другая. И нам известно (§ 65), что при $p = 47.57$ или $s = 1.3844$ для серной кислоты надо признать грань парабол (II) и (III).

Кольб (C. r., 1886)[1] дает:

p	$\frac{0°}{0°}$	$\frac{15°}{0°}$	p	$\frac{0°}{0°}$	$\frac{15°}{0°}$	p	$\frac{0°}{0°}$	$\frac{15°}{0°}$
0	1.000	0.999	50.99	1.341	1.323	80.96	1.488	1.463
7.22	1.050	1.045	52.33	1.349	1.331	86.17	1.507	1.482
11.41	1.075	1.067	56.10	1.371	1.353	87.45	1.513	1.486
17.47	1.115	1.105	59.59	1.391	1.372	89.56	1.521	1.494
25.71	1.171	1.157	61.21	1.400	1.381	93.01	1.533	1.506
28.00	1.187	1.172	65.07	1.420	1.400	95.27	1.542	1.514
33.86	1.226	1.211	69.20	1.441	1.419	97.89	1.551	1.523
37.05	1.253	1.237	71.24	1.450	1.429	99.52	1.557	1.529
43.53	1.291	1.274	72.39	1.455	1.432	99.72	1.558	1.539
47.18	1.315	1.298	74.01	1.462	1.438	95.84	1.559	1.530

Хотя данные Кольба и для азотной кислоты, как для серной (§ 43, 69) и соляной (§ 98), очевидно, страдают недостаточною точностию, особенно для 0°, тем не менее, они по полноте (от 0 до 100%) и однообразию выполнения наблюдений поныне не имеют себе равных, особенно в двух отношениях: наблюдения доведены почти до 100% и для крепких растворов расширяемость или $s_0 - s_{15}$ определена. Но определения этой последней разности

[1] Числа Кольба взяты мною из таблицы Ландольта, потому что оригинал, по случайности, не был под руками.

для слабых растворов очень нестройны и далеки от несомненно более точных данных Кремерса. Так, величина $s-s_{15}$ для 11.41%. $s_0-s_{15}=$(если воду принять 10000) 80, а по Кремерсу 55, при уд. весе 1.4 по Кольбу $s_0-s_{15}=190$, а по Кремерсу 203, т. е. у Кольба есть погрешность в тысячных долях уд. веса (следовательно, ± 20) и надо думать, что эти погрешности сосредоточились именно в определениях, сделанных при 0°. Тем не менее, в указанном пределе погрешностей числа Кольба в отношении к расширению ясно показывают, что крепкие растворы изменяют свой уд. вес так же, как слабые. Так, мы видели, что до уд. веса 1.4 величина $s_0-s_{15}=0.0442s_0-420.0$, а потому при уд. весе 15000 должно ждать величины 243, а из определений Кольба получается тогда $s_0-s_{15}=250$, при уд. весе 15500 эта разность вычисляется $=265$, а наблюдения Кольба дают для 97.89%, когда $s_0=155100$, величину 280. Разность вычисляемой и наблюденной величины не превосходит погрешностей Кольба, а потому можно считать выше выведенные формулы для s_0-s_1 и $s_{15}-s_{30}$ приложимыми до конца, т. е. до $p=100$. Другими словами, расширение растворов азотной кислоты не указывает ни на какие «особые точки». Исправляя данные Кольба в отношении к воде в $4°=10000$ и интерполируя по частям его уд. веса при $\frac{15°}{4°}$ получаем:

	$s\frac{15°}{4°}$		$s\frac{15°}{4°}$		$s\frac{15°}{4°}$		$s\frac{15°}{4°}$
$p=5$	10300	$p=30$	11849	$p=55$	13470	$p=80$	14602
10	10596	35	12183	60	13751	85	14776
15	10891	40	12515	65	14003	90	14964
20	11209	45	12840	70	14243	95	15122
25	11525	50	13163	75	14421	99	15265

Гротриан (Pogg. Ann., *160*, 256, 1877) определил при трех температурах уд. веса шести растворов азотной кислоты. Судя по статье его и Кольрауша (Pogg. Ann., *154*, 215, 1875), все поправки

уд. весов уже введены, а потому прямо рассчитываем из данных S_{15} (уд. вес при 15°) и $s_{15}-s_{30}$:

$p=$	6.03	12.80	19.59	25.93	32.93	38.83%
$s\frac{t_1}{4^\circ}=$	1.0335	1.0741	1.1175	1.1606	1.2051	1.2460
$t_1=$	9.45°	9.62°	8.46°	7.94°	10.34°	9.37°
$s\frac{t_2}{4^\circ}=$	1.0312	1.0701	1.1121	1.1537	1.1993	1.2377
$t_2=$	20.82°	20.41°	19.71°	19.15°	18.36°	18.88°
$s\frac{t_3}{4^\circ}=$	1.0279	1.0655	1.1058	1.1479	1.1889	1.2278
$t_3=$	29.26°	30.08°	30.07°	27.62°	30.61°	29.79°

Отсюда выводится:

$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10324	10723	11143	11562	12017	12411
$s_{15}-s_{30}=$	49	64	85	99	121	134

Если по s_{15} найти s_0, то зависимость $s_{15}-s_{30}$ от s_0 оказывается совершенно тою же, как у Кремерса. Так, например, 12.80% отвечает $s_0=10723+48=10771$, а следовательно, по формуле, выше выведенной из наблюдений Кремерса, $s_{15}-s_{30}=64.2$. То же число находится по данным Гротриана. Это не только укрепляет наблюдения и выводы из Кремерса, но и заставляет считать наблюдения Гротриана над уд. весами столь же точными, как данные Кремерса (следовательно, погрешность около ± 5). Интерполируя уд. веса Гротриана при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ по p, получаем:

$p=$	5	10	15	20	25	30	35%
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10275	10571	10881	11204	11541	11852	12194

Оствальд (J. pr. Ch., *16*, 385; *18*, 328, 1877) определил и плотность и расширение раствора, содержащего 6.3% HNO^3. Среднее из 4 определений $\frac{1}{d}=0.96660$, а потому $d\ \frac{20^\circ}{20^\circ}=1.03456$, а по-

тому $\frac{20°}{4°}=1.03278$, а так как объем при 20° 1.004578, если $v_0=1$, то при $\frac{0°}{4°}$ $s=1.03744$. Данные для расширения, кроме сейчас указанного: 40° $v=1.012204$ и 60° $=1.022265$, следовательно, уд. веса $\frac{40°}{4°}=1.02492$, $\frac{60°}{4°}=1.01484$, а потому $S_t=10374.5-$ $-1.735t-0.0340t^2$, следовательно, уд. вес $\frac{15°}{4°}=10340.9$; $s_0-s_{15}=$ $=33.6$ и $s_{15}-s_{30}=49.0$, а по равенствам (A) они были бы 38.4 и 46.9, если бы эти равенства можно было эксполировать в сторону слабейших растворов и воды. Так как других данных для слабых растворов нет, то, взяв воду ($p=0$) и раствор, содержащий 6.3% (Оствальд), имеем для слабых растворов:

$$s_0-s_{15}=7.1+4.20p; \quad s_{15}-s_{30}=33.9+2.40p. \qquad (B)$$

Применение этих равенств не должно вести далее 10%. При 10%, когда s_0 близко 10 570, (A) дает 47.2 и 55.5, а (B) 49.1 и 57.9. Числа эти для практической степени точности или для поправки уд. веса между собою достаточно согласны, но, вероятно, либо у Кремерса, либо у Оствальда в определении расширения имеются немаловажные погрешности, которые можно устранить только новыми наблюдениями.

§ **104.** Юр (Schweiger's J. Ch. Phys., *35*, 446, 1882) принял за 100% кислоту, имеющую при $\frac{60}{60}$° Ф плотность $d=1.5$, но для нее дал, вероятно, судя по количеству образующейся соли, содержание 79.70% «сухой» кислоты или ангидрида, а это показывает, что исходная кислота Юра содержала 92.98% HNO^3. Следовательно, проценты p', данные Юром, следует умножить на 0.9298, чтобы получить p, или содержание HNO^3:

p'	d	p	$s\,\frac{15°}{4°}$	p'	d	p	$s\,\frac{15°}{4°}$
100	1.5000	92.98	14989	75	1.4189	69.74	14178
95	1.4880	88.33	14869	70	1.3978	65.09	13968
90	1.4730	83.68	14719	65	1.3732	60.44	13722
85	1.4570	79.03	14559	60	1.3477	55.79	13467
80	1.4385	74.38	14374	55	1.3216	51.14	13206

p'	d	p	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	p'	d	p	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$
50	1.2947	46.49	12937	25	1.1403	23.25	11394
45	1.2644	41.84	12634	20	1.1109	18.60	11100
40	1.2341	37.19	12331	15	1.0821	13.95	10812
35	1.2019	32.54	12010	10	1.0540	9.30	10531
30	1.1709	27.89	11700	5	1.0267	4.65	10258

Значения $s\frac{15^\circ}{4^\circ}$ получены по $d\frac{60}{60}{}^\circ$ Ф, которое исправлено на взвешивание в пустоте, на отношение к воде при 4° и на температуру, руководясь числами предшествующего параграфа. Интерполирование дало:

p	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	p	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	p	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	p	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$
5	10279	30	11841	55	13423	80	14592
10	10573	35	12180	60	13698	85	14761
15	10877	40	12524	65	13963	90	14912
20	11188	45	12840	70	14189	93	14990
25	11509	50	13140	75	14387		

Юр считает, что от $p'=0$ до $p'=40$ $\lg d$ пропорционален проценту p', а от 5 до 70% $=0.0002\ p'$ и от $p'=70$ до $p'=100\%$ прилагает иные формулы и более сложную зависимость (§ 40, 52).

Кольрауш и Гротриан (Pogg. Ann., *154*, 210, 1875) дают:

$p=$	6.32	12.31	25.00	30.95	37.36	49.82	62.07
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}=$	1.0354	1.0711	1.1537	1.1945	1.2382	1.3202	1.3871
$t^\circ=$	17.0°	18.3°	18.5°	16.9°	18.6°	18.4°	19.8°
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10360	10725	11559	11959	12414	13241	13935

Последняя строка разочтена по § 103. Интерполирование дает:

5%	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=10281$	25%	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=11559$	45%	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=12926$
10	10582	30	11897	50	13252
15	10895	35	11246	55	13545
20	11220	40	12592	60	13826

Эти числа, начиная с 20%, все выше, чем у Кольба, как числа Юра ниже. Нет оснований предпочесть одни другим, а потому из всех данных берем прямо *средний вывод*. Он для слабых растворов будет точнее,[1] чем для крепких, потому что для первых имеется более наблюдений и они между собою согласнее, чем для крепких растворов, где остаются только данные Юра и Кольба.

Уд. веса азотной кислоты HNO^3 при $\frac{15°}{4°}$ (в пустоте):

p	Наблюдено	Вычислено	p	Наблюдено	Вычислено	p	Наблюдено	Вычислено
0	9992	9991.6	35	12201	12198	70	14216	14214
5	10284	10283	40	12544	12547	75	14404	14308
10	10580	10582	45	12869	12872	80	14597	14594
15	10886	10889	50	13185	13179	85	14779	14773
20	11205	11204	55	13479	13474	90	14938	14943
25	11543	11528	60	13758	13757	95	15102[2]	15106
30	11855	11859	65	13983	14011	100	—	15260

Так как разности двух соседних уд. весов от 0 до 30% правильно возрастают и только после 40% начинают падать, то прежде всего я испытал применить к данным от 0 до 30% параболу $s = 9991.6 + 57.339p + 0.1653p^2$. Парабола эта дает для 35% 12 201.0, т. е. как раз среднее наблюденное число. Для 40% она дает $s = 12\,549.6$, что разнится от среднего только на +5.6, погрешность же определений, конечно, не менее этого. Для 45% парабола дает 12 906.6, а среднее опыта 12 869, притом, однако, у Юра и Кольба 12 840 и только у Кольрауша 12926. Для 50% по параболе 13 272, по опыту 13 185, т. е. много менее. Из этого надо сделать заключение, что приложимость параболы (I) прекращается около 40% и ранее 50%, т. е. между $HNO^3 + 6H^2O$ (=36.84%) и HNO^34H^2O (=46.67%). Для того, чтобы судить сколько либо точнее, взяты были данные от 45 до 65% и по

---

[1] Но и здесь квадратическая погрешность не менее ±15, т е., приняв воду =1, ±0.0015.

[2] Это число получено как среднее из: 1) Кольба 95%=1.5122 и 2) из Юра 93%=1.4990 и Кольба 99%=1.5265 выведено 95%=1.5082.

ним найдена парабола $s = 8710.5 + 117.73p - 0.5628p^2$. Парабола эта, удовлетворяя в пределе точности взятым данным, для 40% дает 12 599.3, т. е. более среднего и даже больше, чем наблюдения Кольрауша, а потому в сторону слабейших растворов не приложима. Найденная парабола с предшествующею не пересекается, но около 41.4% сближается почти до прикасания, а формула $HNO^3 + 5H^2O$ отвечает $p = 41.18\%$, а потому этот состав я принял за предельный для парабол (I) и (II). Поэтому парабола (I) должна быть рассчитана по данным 0—40%. Тогда

$$s = 9991.6 + 57.395p + 0.1620p^2. \qquad HNO^3 \text{ (I)}$$

Эта парабола отлично удовлетворяет среднему выводу наблюдений, как видно из сопоставления предшествующей таблицы (до 40%). Для 6.3% она дает $s = 10359.6$. Это число значительно отличается от данного Оствальда 10 340.9, так что можно даже думать, что для слабейших растворов здесь, как для серной кислоты (§ 65), необходима другая парабола,[1] но чисел, подтверждающих наблюдения Оствальда, не имеется, а, напротив того, данное Кольрауша для 6.32% = 10 360 заставляет думать, что в области слабейших растворов прилагается та же парабола (I), которая приложима до 41.18% или $HNO^3 + 5H^2O$. Этому раствору по (I) отвечает $s = 12\,630$. Для области (II) этот уд. вес будем считать несомненным.

Чтобы определить высшую границу области (II), мы должны бы идти со стороны наиболее концентрированных растворов, но здесь нет чисел, установленных с достаточною точностию, а потому следует идти от $HNO^3 5H^2O$ в сторону HNO^3, так сказать, шаг за шагом. Мы выше видели, что парабола $s = 8710.5 + 117.73p - 0.5628p^2$ приложима от 45 до 65%, следовательно, от $HNO^3 5H^2O$ до $HNO^3 2H^2O$ (= 63.64%), но Кольб признает, что наибольшее сжатие отвечает $HNO^3 3H^2O$, а, с другой стороны, известно (Дальтон, Смит, Бино и другие), что растворы азотной кислоты

[1] Это можно думать и на основании данных о расширении слабых растворов.

дают постоянно кипящий около 121° гидрат, содержащий около 70% HNO^3 или отвечающий составу $2HNO^3+3H^2O$ (=70%) и хотя Роско показал (как для HCl), что состав этот изменяется при перемене давления (при 1220 мм = 68.6%, при 735 мм = 68%, при 70 мм = 65.7%), но так как Грем, изучая вязкость, также признал упомянутый состав (его данные указывают скорее на HNO^32H^2O), то, мне кажется, было бы возможным решить спорные вопросы о гидратах азотной кислоты при помощи изменений уд. веса и путем кристаллизации на холоду. Современные данные для уд. веса выше 50% очень мало точны, а из наблюдений над замерзанием мне известно только, что Дальтон наблюдал понижение температуры застывания при переходе от крепких кислот к кислоте уд. веса около 1.3, и я думаю, что наблюденная им температура застывания при —19° относится именно к вышеуказанному гидрату HNO^35H^2O. Здесь, по моему мнению, предстоит обширное поле для новых точных наблюдений, особенно ввиду разнообразия, которое представляет азотная кислота различной концентрации в отношении нитрирования и окисления металлов, низших окислов и органических веществ. Вероятно, многие различия укажут на самостоятельность реакций определенных соединений, образуемых HNO^3 и H^2O. Ныне, по уд. весу, мало что можно прибавить к сомнительным вопросам об этих соединениях, потому что в грубой форме даже все растворы от 45 до 100% могут быть выражены одною параболою. Так как для 41.18% $s=12\,630$, то разочтем сперва величины $y=\frac{s-12\,630}{p-41.18}$:

$p=45$	$y=62.6$	$p=60$	$y=59.9$	$p=75$	$y=52.5$	$p=90$	$y=47.3$
50	62.9	65	56.8	80	50.7	95	45.9
55	61.5	70	55.0	85	49.0	100	44.5

При этом расчете мы приняли для HNO^3 ($p=100$) $s=15\,250$, как можно судить по совокупности определений Гей-Люссака, Тюннермана, Кольба и др. По найденным числам получаем параболу:

$$s=9389+93.00p-0.3473p^2.$$

Парабола эта для 45—55%, а также для 80—95% дает уд. веса, очень близкие к средним, например для 90% 14964 вместо 14938 (Кольб 14964), но около 70% параболические уд. веса ясно менее наблюденных. Например, для 60% получается 13719, а Кольб 13751, Кольрауш 13826, для 70% по параболе 14197, а по Кольбу 14243, и хотя по Юру 14189, но его числа все в этих областях ниже среднего, других же, так сказать уравновешивающих, наблюдений здесь нет. Эти высшие уд. веса противу разочтенных приходятся именно около соединения $HNO^3 + 2H^2O$ (63.64%), а потому я склонился к допущению именно этого соединения, тем более, что если для серной кислоты высший тип есть тип $S(OH)^6 = H^2SO^42H^2O$, а переходный $SO(HO)^4 = H^2SO^4H^2O$, то для азотной высшим типом должно считать $N(OH)^5 = HNO^32H^2O$, а между переходными прежде чем $2HNO^33H^2O$, должно принять $NO(HO)^3 = HNO^3H^2O$ (ортокислота) и $N^2O^3(OH)^4 = H^4N^2O^7$ (аналог пирофосфорной кислоты). Признавая HNO^32H^2O как отдельное соединение, я не отрицаю других соединений, но руковожусь лишь тем, что от 40 до 100%, по-видимому, необходимо признать промежуточное соединение, и по запасу существующих данных одного достаточно. Следовательно, область (II) идет от HNO^35H^2O (и это соединение установлено не твердо) до HNO^32H^2O, а потому из данных для 45—60% получается

$$s = 9570 - 84.18p - 0.2400p^2. \qquad HNO^3 \ (II)$$

Эта парабола удовлетворяет данным от 45 до 60%, но для 70% дает 14287, а Кольб 14243, Юр 14189, следовательно, далее не прилагается. Для HNO^32H^2O она дает $s = 13955$. Приняв это число для остальных растворов, если довольствоваться одною параболою, при современных данных должно принять:

$$s = 10652 + 62.08p - 0.1600p^2. \qquad HNO^3 \ (III)$$

Предшествующая таблица показывает, что вычисленные по этой параболе уд. веса удовлетворяют в пределе точности наблюдений среднему выводу определений. Если для 65% видна довольно значительная разность, то это лишь потому, что число Юра очень

низко, а число Кольба (14003) очень близко к вычисленному по параболе.

К параболе (III) B или коэффициент при p^2 вышел почти равным по величине с B в параболе (I), только отрицательный.

Итак, для азотной кислоты должно принять не менее трех областей, и в них прямолинейные производные изменяются так:

$\frac{ds}{dp} = 57.395 + 0.324p$	$0\% = 57.4$	$41.18\% = 70.7$	(I)
$84.18 - 0.48p$	$41.18\% = 64.4$	$63.64\% = 53.6$	(II)
$62.08 - 0.32p$	$63.64\% = 41.7$	$100\% = 30.1$	(III)

Сперва производная возрастает, достигая от 57 до 71, а потом падает, доходя при HNO^3 до 30. Эти изменения представляют некоторое подобие с теми (§ 101), которые мы видели для HCl (и для спирта), и известно, что во множестве отношений эти две кислоты представляют большое сходство.[1] Притом здесь, как в серной кислоте и спирте, величина $\frac{ds}{dp}$ находится в явной зависимости от разности уд. веса азотной кислоты и воды. Эта разность на $1\% = 52.3$, и величина производной все время от этой цифры удаляется немного. Только около самой HNO^3 она значительно менее этой величины.

§ 105. Из кислот составленных аналогично азотной, т. е. ангидрид которых имеет состав R^2O^5, наиболее исследована *фосфорная*, которую мы будем по обычаю представлять в виде ортогидрата H^3PO^4. Расширение не определялось, но и у Шиффа и у Кольрауша температура 15°, только у Уаттса 60° Ф, для перехода к 15° взяты числа растворов серной кислоты того же уд. веса.

Г. Шифф (Lieb. Ann., *113*, 183, 1860) дает d, выводим s:

$p =$	6	12	18	24	36	54
$d\frac{15°}{15°} =$	1.0333	1.0688	1.1065	1.1463	1.2338	1.3840
$s\frac{15°}{4°} =$	1.0324	1.0678	1.1054	1.1451	1.2325	1.3824

[1] Можно думать, что «жадность» (Avidität) кислот, определенная Томсоном, находится в связи с их отношением к воде.

Уаттс (Ch. News. W. Crookes, 160, 1865) дает обширную таблицу плотностей d растворов при $\frac{15.55^\circ}{15.55^\circ}$, выражая состав процентами ангидрида P^2O^5:

% P^2O^5	d	% P^2O^5	d	% P^2O^5	d	% P^2O^5	d	% P^2O^5	d
49.60	1.508	40.86	1.392	32.71	1.293	22.07	1.185	10.44	1.081
48.41	492	40.12	384	31.94	285	20.91	173	9.53	073
47.10	476	39.66	376	31.03	276	19.73	161	8.62	066
45.63	464	39.21	369	30.13	268	18.81	153	7.39	056
45.38	453	38.00	356	29.16	257	17.89	144	6.17	047
44.13	442	37.37	347	28.24	247	16.95	136	4.15	031
43.95	434	36.74	339	27.30	236	15.64	124	3.03	022
43.28	426	36.15	328	26.36	226	14.33	113	1.91	014
42.61	418	34.82	315	24.79	211	13.25	109	0.76	006
41.60	401	33.49	302	23.25	197	12.18	095	0	000

Заметив, что 1 весовая часть H^3PO^4 содержит 0.7244 P^2O^5, разочтем по данным Уаттса плотности d для целых процентов H^3PO^4, а потом исправим их и сделаем чрез то сличимыми с другими данными:

% H^3PO^4	% P^2O^5	d 60° Ф	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	% H^3PO^4	% P^2O^5	d 60° Ф	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$
0	0	1.000	9992	35	25.35	1.217	12160
5	3.62	1.027	10261	40	28.98	1.255	12538
10	7.24	1.055	10541	45	32.60	1.292	12907
15	10.86	1.084	10831	50	36.22	1.331	13296
20	14.49	1.114	11131	55	39.84	1.379	13775
25	18.11	1.146	11450	60	43.46	1.428	14265
30	21.73	1.181	11800	65	47.08	1.476	14744

Ф. Кольрауш (München Acad. Ber., Math.-phys. Klasse, *3*, 287, 1875; числа взяты мною из: Gmelin-Kraut, Handb. anorg. Ch., *1*, 736, 1877), определяя гальваническое сопротивление растворов фосфорной кислоты, дает для уд. веса s при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$:

$p=$	5	10	20	30	50	70	80	85	87
$s=$	10270	10548	11151	11808	13328	15155	16192	16763	17001

Они очень близки к числам Уаттса. Числа же Шиффа по интерполированию параболою дают:

$p =$	5	10	20	25	35	50
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10267	10557	11185	11520	12249	13475

Числа Шиффа все, кроме $5^0/_0$, более Кольрауша и Уаттса, но разности таковы, что следует руководиться средними числами, которые и даны здесь.

p	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Парабола (I)	p	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Парабола (I)	p	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Парабола (II)
5	10266	10263	30	11804	11829	70	15155	15152
10	10549	10549	35	12204	12184	80	16192	16202
20	11156	11161	50	13366	13331	85	16763	16756
25	11485	11488	57.6	—	13962			

До $50^0/_0$ прилагаем параболу

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 52.95p + 0.2765p^2. \qquad H^3PO^4\ (I)$$

Ее числа не удаляются от опытных далее существующих для них погрешностей. Но далее $50^0/_0$ параболу (I) прилагать нельзя, потому что для $60^0/_0$ она дает 14164, а для $70^0/_0$ 15053, что уже много ниже наблюденных чисел. Для $55^0/_0$ по (I) $s = 13741$, что ниже числа Уаттса (13775), но не настолько, насколько числа Кольрауша для $50^0/_0$ выше числа Уаттса, а потому можно думать, что грань приложимости параболы (I) находится между 55 и $60^0/_0$. В этом пространстве имеется определенное соединение того же состава, какой мы выше признали для азотной кислоты: $H^3PO^44H^2O$ или $HPO^35H^2O = 57.65$ [%] H^3PO^4.

Для этого раствора $s = 13962$. Взяв его за исход из данных для 70, 80 и $85^0/_0$, получается парабола $s = 9985 + 46.59p + 0.389p^2$. Но так как постоянное здесь вышло, как для области (II) серной кислоты (§ 64), близким к уд. весу воды, то я его принял за 9992, как в (I):

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 46.33p + 0.3912p^2. \qquad H^3PO^4\ (II)$$

Хотя получаемые по параболе числа близки, в пределе допустимых здесь погрешностей, к найденным по опыту, как видно из предшествующей таблицы, но есть повод думать, что дальнейшие исследования большей точности покажут необходимость для средних концентраций принять еще одну промежуточную параболу. Очевидно лишь, что существующим определениям одною параболою удовлетворить нельзя и что между азотною и фосфорною кислотами существует в водяных растворах ограниченная аналогия. Так, у азотной кислоты в областях (II) и (III) производное убывает, у фосфорной же возрастает до предела растворимости. Если сличить при одинаковом процентном содержании растворы азотной HNO^3 и фосфорной H^3PO^4 кислот, то окажется, что слабые растворы первой тяжелее второй, а крепкие растворы азотной кислоты легче, чем фосфорной. Если счесть проценты ангидрида, то разность слабых растворов уменьшается, а если счесть на эквивалентные количества или выразить состав HNO^3+mH^2O и $H^3PO^4+(m-1)H^2O$, то при $m=100$ уд. вес азотной кислоты 1.0187, фосфорной 1.0275; при $m=5$ азотной 1.263, фосфорной 1.396; при $m=2$ азотной 1.396, фосфорной 1.547, а уд. объемы при $m=100$ для азотной 1829, фосфорной 1829; при $m=5$ азотной 121.1, фосфорной 121.8, т. е. немного более, при $m=2$ азотной 70.9, фосфорной 74.9, т. е. различие уд. весов и удельных объемов становится ясно видным — фосфорная и тяжелее и объемом более. Отсюда следует: 1) что самостоятельность растворов отдельных веществ (а ее следует знать и показать) яснее всего выступает при сличении уд. весов эквивалентных растворов, как это уже давно показали Кремерс, Герлах и другие; 2) что сличение удельных объемов скрывает особенности, в действительности существующие; 3) что в удельных объемах аналогов нет постоянной разности, при помощи которой Николь и другие исследователи хотели выразить природу растворов, и 4) что в удельных объемах слабых растворов, где скрывается индивидуальность растворенных тел, выступает то общее начало, по которому становится очевидною зависимость плотностей растворов от частичного или эквивалентного веса.

Мы видели (§ 27), что объем частицы NaCl в слабых растворах близок к 18, а в более крепких увеличивается. Здесь мы видим, что объем HNO^3 и HPO^3 в слабых растворах близок к 27.5 (потому что объем 100 H^2O при $15° = 1801.4$), но в HNO^3 еще находятся элементы получастицы воды, следовательно, объем эквивалента ангидрида или $\frac{1}{2}N^2O^5$, $\frac{1}{2}P^2O^5$ близок также к 18. Уд. вес $H^2SO^4100H^2O$ при $\frac{15°}{4°} = 1.0339$, следовательно, уд. объем $= 1835.9$, следовательно, объем $H^2SO^4 = 34.5$, а объем $SO^3 = 16$, и в слабейших растворах, действительно (§ 55), замена частиц воды частицами SO^3 уменьшает объем. Все это показывает, что при больших различиях растворенных тел в слабых растворах объемы их особым образом сходственны. А это, с одной стороны, напоминает именно парообразное состояние, в котором объемы частиц одинаковы, а с другой стороны, требует искать в A (если парабола $s = C + Ap + Bp^2$) связи с частичными и эквивалентными весами. Это последнее потому, что $\frac{ds}{dp}$ при $p = 0$ равно A, т. е. A показывает изменение уд. веса в слабейших растворах. Эту зависимость мы уже видели в прошлой главе. Она видна и при сравнении азотной кислоты с фосфорною, но ни для той, ни для другой нельзя считать параболические формулы особо твердо установленными, чтобы здесь еще подробнее вникать во влияние как плотности растворенного вещества, так и его частичного веса на параболические постоянные. Необходимы многие и разнообразные случаи, чтобы установить сколько-либо общие и твердые начала.

§ 106. В этом отношении имеет значение ряд чисел, данных Шиффом для *мышьяковой кислоты* H^3AsO^4 (Lieb. Ann. *113*, 183, 1860):

$p =$	7.5	15.0	22.5	30.0	45.0	67.4% H^3AsO^4
$d\ \frac{15°}{4°} =$	1.0495	1.1052	1.1666	1.2350	1.3973	1.7346
$s\ \frac{15°}{4°} =$	10486	11041	11654	12338	13956	17322
Парабола	10481	11035	11654	12337	13956	17322

Одною параболою нельзя выразить эти данные, не предполагая очень грубых погрешностей, доходящих до ± 100, а потому необходимы две параболы с гранью около $40^0/_0$, потому что парабола (I), выведенная из первых четырех данных:

$$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 60.89p + 0.576p^2, \qquad H^3AsO^4 \text{ (I)}$$

плохо применима к $45^0/_0$ (дает 13898) и совершенно не отвечает $67.4^0/_0$ ($s = 16712$ вместо 17322). Поэтому для 45 и $67.4^0/_0$ приложима другая парабола, элементы которой рассчитываются из того, что грань приложимости определяется соединением $H^3AsO^4 + 12H^2O$, которому отвечают $p = 39.66$ и $s = 13313$. Получается парабола

$$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10468 + 28.9p + 1.08p^2. \qquad H^3AsO^4 \text{ (II)}$$

Можно заметить в отношении к этой параболе, уверенности в точности которой быть не может, за недостатком проверочных данных, что *A* вышло малое, а *B* очень большое, что представляет сходство с параболою (II) HJ (§ 102). Для более же слабых растворов мне известно одно наблюдение Оствальда (J. pr. Ch., *18*, 328, 1878), который определил, что при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ раствор, содержащий $4.73^0/_0$, имеет $\frac{1}{d} = 0.970628$ или $d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.03026$, а потому $s\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 10284.7$, а если счесть $\frac{ds}{dt}$ для столь слабого раствора между 15 и $20^\circ = -2.4$, что, вероятно, недалеко от истины, то $s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10297$. По параболе (I) $s = 10293$, что представляет явное подтверждение вывода, сделанного из определений Шиффа.

У Оствальда (l. c.) есть также соответственное наблюдение над эквивалентным раствором ($p = 3.273$) H^3PO^4, для которого $\frac{1}{d}$ при $\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0.98074$. Его мы приводим для того только, чтобы указать, что тот же наблюдатель дает объем эквивалентного ($p = 4.1$) раствора *фосфористой кислоты* H^3PO^3. Объем, или $\frac{1}{d}$

при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$, очень близок к данному для фосфорной кислоты, а именно $= 0.980703$, $d\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.01968$, $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.0191$. Состав этого раствора $H^3PO^3 + 106.5H^2O$, следовательно, удельный объем $=$ $= 1962.6$. Для такого же раствора фосфорной кислоты $H^3PO^4 +$ $+ 106.5H^2O$ ($p = 4.86$) $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.0256$, а удельный объем $= 1964.8$, т. е. и плотность и объем увеличились чрез окисление раствора или от перехода низшей степени в высшую. Значит, кислород, присоединяясь в растворе, столь слабом, занимает объем и увеличивает плотность, подобно тому как это мы имеем в некоторых определенных соединениях, хотя в большинстве явление иное: или от прибавки кислорода (Na, K) плотность увеличивается, но объем уменьшается, или (Hg, Pb, Cu) плотность уменьшается, но объем увеличивается. Случай возрастания уд. веса и уд. объема от прибавки кислорода в углеводородных соединениях встречается очень часто. Следовательно, есть всевозможные случаи.[1] А для того чтобы над растворами проследить эти отношения, мы будем иметь много случаев и некоторые вслед за сим излагаются.

§ **107.** Для сравнения растворов соединений, содержащих различное количество кислорода, особенно подходящий пример доставляет *иодноватая кислота* HJO^3 потому особенно, что она отвечает иодистому водороду HJ и иодной кислоте HJO^4. Кеммерер (Pogg. Ann., *138*, 402, 1869) дал первые в этом отношении сведения, но, к сожалению, не привел оригинальных (7, как он пишет) данных, а только интерполяционный из них расчет, в котором, вероятно, есть для слабых растворов или ошибка, или, быть может, просто опечатка. Это мнение я основываю на том, что, отнеся число, данное для 10%, к 5%, получим полную стройность чисел, которые без того при переходе от 10% к 15% представляют такой скачок, что я принужден отбросить данные

---

[1] Невозможен случай при окислении уменьшения плотности и уменьшения удельного объема, потому что удельный объем есть дробь и ее числитель при окислении возрастает, следовательно, при уменьшении уд. веса должен быть всегда увеличенный объем.

до 15% при дальнейшем расчете. Содержание дано в процентах ангидрида, а потому рассчитываем содержание гидрата HJO^3. Плотности *d* даны при 14° и, надо думать, отнесены к воде, также при 14° и не исправлены в отношении взвешивания в воздухе, а потому даем при $\frac{15°}{4°}$ исправленные уд. веса, считая изменение плотности с температурою таким же, как у азотной кислоты (§ 103) при одинаковой плотности. Приводя к $\frac{15°}{4°}$, мы, конечно, вводим некоторую погрешность, потому что расширение растворов HJO^3 неизвестно, но ошибка не может быть большая, потому что поправка вся ограничивается несколькими десятитысячными. Такую же поправку вводим затем в данных Томсена, которые отнесены к 17°, а если бы не вводить поправки, то дело сличения как чисел двух наблюдателей, так и растворов HJO^3 и HJ, не могло бы стать явственным. Наблюдения Кеммерера:

% J^2O^5	*d* 14°	$s\ \frac{15°}{4°}$	*p* HJO^3	% J^2O^5	*d* 14°	$s\ \frac{15°}{4°}$	*p* HJO^3
1	1.0053	—	—	35	1.4428	14398	36.89
5	1.0263	—	—	40	1.5371	15336	42.16
10	1.0525	—	—	45	1.6315	16275	47.43
15	1.1223	11209	15.81	50	1.7356	17312	52.69
20	1.2093	12075	21.08	55	1.8689	18638	57.96
25	1.2773	12751	26.35	60	1.9954	19898	63.23
30	1.3484	13459	31.62	65	2.1269	21208	68.50

Последний раствор есть почти насыщенный (65.2% J^2O^5), который кристаллизуется при —17°, плавится при —15° и содержит, по показанию Кеммерера, $J^2O^510H^2O$. Такой состав требует 64.98% J^2O^5, следовательно, растворы иодноватой кислоты превосходят такой состав HJO^35H^2O (= 62.4% J^2O^5), который соответствует растворам азотной и фосфорной кислот, и раствор $2HJO^39H^2O$, вероятно, составляет одну из форм гидратов, целиком переходящих в твердый вид.

Томсен (Ber., 4, 1874) дает для растворов состава HJO^3mH^2O плотности при $\frac{17°}{17°}$, которые мы перечисляем к $\frac{15°}{4°}$ (в пустоте):

$m=$	10	20	40	80	160	320
$d\ \frac{17°}{17°}=$	1.6609	1.3660	1.1945	1.1004	1.0512	1.0258
$p=$	49.44	32.83	19.64	10.89	5.76	2.96% HJO^3
$s\ \frac{15°}{4°}=$	16623	13662	11942	10998	10505	10251

Томсен выражает удельные объемы растворов или $\frac{176+m18}{d}=v$ равенством $v=18m+39.1-\frac{13.1m}{m+18}$.

Если для первых растворов Томсена найти уд. вес по данным Кеммерера, то получатся числа близкие, например, для 32.83% 13678 по Кеммереру и 13662 по Томсену, а потому интерполируем отдельно данные того и другого для $\frac{15°}{4°}$; а для вывода среднего все же данным Томсена даем двойной вес:

% HJO^3	Кеммерер	Томсен	Среднее	Параболы	$\frac{ds}{dp}$
5	—	10434	10434	10431	91.8
10	—	10910	10910	10910	99.7
20	11957	11982	11974	11987	115.7
30	13229	13245	13240	13222	131.5
40	14951	14831	14871	14776	184.8
50	16772	16738	16749	16787	217.7
55	17975	—	17975	17915	233.7
60	19123	—	19123	19125	250.0
65	20312	—	20312	20415	266.3

После предварительного испытания оказалось, что необходимы, по крайней мере,[1] две параболы с гранью около $HJO^318H^2O=$ $=35.20\%$, когда уд. вес $\frac{15°}{4°}=13927$:

$$\left.\begin{array}{l} s=9992+83.87\,p+0.7933\,p^2; \\ s=9992+54.41\,p+1.630\,p^2; \end{array}\right\} HJO^3 \left\{\begin{array}{l} (I) \\ (II) \end{array}\right.$$

[1] При 30—50 %, быть может, нужна еще парабола, но неуверенность в цифрах не позволяет входить здесь в бо́льшие подробности. В данных разноречие есть в ±100, а потому я эту степень точности выражения и принял.

Хотя нельзя считать ни данные, ни выводы из них точными, тем не менее при помощи их можно видеть, как отличаются между собою растворы HJ и HJO^3. При одинаковых процентных содержаниях растворы иодноватой кислоты тяжелее растворов иодистого водорода, следовательно, эквивалентные растворы $HJO^3 + mH^2O$ гораздо плотнее растворов $HJ + mH^2O$, как видно из сравнения. Например, при $m = 100$, раствор HJ (6.64%), $s = 1.0482$, удельный объем = 1839.4, а раствор HJO^3 (8.91%) $s = 1.0802$, удельный объем 1829.3. При $m = 15$ для HJ $s = 1.291$, удельный объем 308.3, а для HJO^3 $s = 1.468$, удельный объем = 303.8, т. е. уд. вес эквивалентных растворов HJO^3 более, чем HJ, а уд. объем менее. Чрез прибавку кислорода здесь, значит, возбудились такие сжатия, что объем стал меньшим, как, например, при окислении натрия или калия. Это тем примечательнее, что в твердом состоянии удельный объем KJ($\frac{166}{3.07} = 54.1$) менее, чем KJO^3($\frac{214}{3.89} = 55.0$). Очевидно, что объемные изменения в растворах зависят от сродств воды к растворенному в ней веществу. И по мере насыщения объемы эквивалентных растворов HJ и HJO^3 приравниваются, что представляет переход к свободному состоянию, в котором HJ, вероятно, занимает меньший удельный объем, чем HJO^3.

Уменьшение объема от значительного возрастания уд. веса, происходящее при переходе растворов HJ в растворы HJO^3, продолжается и при образовании *иодной кислоты* HJO^4, растворы которой Томсен (l. c.) исследовал вместе с растворами иодноватой кислоты. Эти числа мы приводим к $\frac{15°}{4°}$, так же как и для HJO^3:

$HJO^4 +$	22	42	82	162	322 H^2O
$d\,\frac{17°}{17°} =$	1.4008	1.2165	1.1121	1.0570	1.0288
% $HJO^4 =$	32.65	20.25	11.51	6.18	3.21
$s\,\frac{15°}{4°} =$	14013	12165	11116	10563	10282

Томсен утверждает, что удельные объемы $\left(\frac{17°}{17°}\right)$ растворов иодной кислоты (которую он пишет $H^5JO^6 = HJO^4 2H^2O$) возрастают

прямо пропорционально количеству воды, а именно, для растворов $HJO^4 + mH^2O$ удельные объемы $= 18m + 23.8$. Это значит, что от прибавки воды здесь нет ни сжатия, ни расширения. Если в других случаях то и другое существует, то, конечно, может быть и переходное явление, т. е. то, которое Томсен признает.

Уд. веса здесь могут быть с достаточною, как я думаю, точностию выражены одною параболою

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 85.71p + 1.113p^2. \qquad HJO^4 \ [(I)]$$

Для растворов Томсена она дает:

13977 12184 11126 10564 10279

Полученная парабола имеет ту особенность между всеми до сих пор нам встречавшимися, идущими от воды, что в ней коэффициент B при p^2 очень велик, при положительной величине, а это показывает, что производная растет чрезвычайно быстро. И если мы сравним производные области (I):

Для	HJ	$\frac{ds}{dp} = 69.5 + 1.32p^2$	при $10\% =$	82.7
»	HJO^3	$83.9 + 1.59p^2$	»	$= 99.8$
»	HJO^4	$85.7 + 2.23p^2$	»	$= 108.0$,

то увидим, что производная растет при переходе от HJ к HJO^4 и при $p = 0$ возрастание ее (величины A) гораздо более для первых трех паев прибавленного кислорода, чем для четвертого. При переходе от HCl к HBr и HJ производная также возрастает ($A = 49.4$, 64.0, 69.5), а так как при переходе от LiHO к KHO или даже NaHO с увеличением атомного веса величина производной около воды напротив того уменьшается, то на первый раз кажется, что величина A не имеет прямой связи с частичным весом. Однако в следующей главе мы ее увидим над случаями, более точно разработанными, чем те, которые мы теперь рассматриваем, и со временем, вероятно, удастся формулировать эту связь в более точное обобщение.

Что же касается до сокращения объема, происходящего при переходе, особенно слабых растворов, из HJO^3 в HJO^4, то оно

очевидно из самых формул Томсена, потому что, например, для $HJO^3 + 100H^2O$ формула Томсена дает удельный объем 1828.0, а для $HJO^4 + 100H^2O$ только 1823.8. По формуле Бертело (C. r., *76*, 741, 1873) для растворов иодистого водорода ($v = 18m + 35.5$) удельный объем $HJ + 100\,H^2O = 1835.5$, т. е. явно более, чем эквивалентных растворов HJO^3 и HJO^4. И если формула Бертело для HJ так же справедлива, как формула Томсена для HJO^4, то и для HJ смешение с водою не сопровождается изменением объемов. Для того, чтобы проверить это замечание, я расчел прямо по данным $\left(\frac{17°}{17°}\right)$ Томсена удельные объемы растворов для $m = 22, 42$ и 82. Они получились: 419.76, 779.26 и 1499.9. Если вычесть объем воды $m18$, то по Томсену должно получиться постоянное 23.8, а в действительности получается 23.76, 23.29 и 23.9. Следовательно, отношение, замеченное Томсеном, вероятно, только приближенно.

В отношении изменения объемов при переходе растворенного вещества в высшее кислородное соединение имеем сличение наблюдения Кеммерера над тремя растворами *хлорноватой кислоты* $HClO^3 + 7H^2O$, $+ 15H^2O$ и $+ 20H^2O$, хотя автор не указывает температуры растворов, а дает только плотности: 1.262, 1.161 и 1.128. По ним вычисляются уд. объемы: 166.8, 305.3 и 394.1. Эквивалентные растворы соляной кислоты $HCl + 7$, $+ 15$ и $+ 20H^2O$ (что отвечает 22.46, 11.91 и 9.21% HCl) имеют уд. веса: 1.1131, 1.0589 и 1.0452 и удельные объемы: 146.0, 280.0 и 379.4, т. е. от присоединения кислорода или перехода HCl в $HClO^3$ объем не уменьшается, а увеличивается (около на 20), другими словами, здесь происходит то же явление увеличения плотности и уд. объема, какое мы выше вывели из данных Оствальда для фосфористой кислоты. Уд. вес поэтому чрез прибавку кислорода к растворенному веществу возрастает во всех рассмотренных случаях, а удельный объем или возрастает (HCl), или уменьшается (HJ), что вновь указывает на то, что, вводя в рассмотрение вместо уд. весов удельные объемы, мы выигрываем в наглядности, но не выгадываем в прочности выводов.

§ **108.** Между всеми данными для растворов *сернистой кислоты* H^2SO^3 наибольшего доверия заслуживают определения Жиля и Шерера (J. Soc. Chem. Ind., *4*, 308), известные мне по реферату в журнале Немецкого химического общества (Ber., реф. 458, 1885):

$\%SO^2$	t	d	$\%SO^2$	t	d	$\%SO^2$	t	d
0.99	15.5°	1.0051	5.89	15.5°	1.0297	9.80	15.5°	1.0492
2.05	15.5	1.0102	7.01	15.5	1.0353	10.75	15.5	1.0541
2.87	15.5	1.0148	8.08	15.5	1.0399	11.65	12.5	1.0597
4.04	15.5	1.0204	8.68	15.5	1.0438	13.09	11.0	1.0668
4.99	15.5	1.0252						

Авторы принимают, что $d = 1 + 0.005p$, но точнее будет (отнеся два последних числа к 15.5°) принять параболу: $10000d = 10000 + 50.7p_1 - 0.033p_1^2$. Введя поправку на взвешивание в воздухе, должно прибавить 0.0012 $(1 - d)$, отнеся к воде при 4° и считая ее уд. вес при $4° = 10\,000$, должно умножить на 9990.8, а для того, чтобы привести к 15°, если считать $\frac{ds}{dt}$ таким же, как в серной кислоте, должно прибавить $0.8 + (s - 9990.8)\ 0.0016$. Тогда получаем:

$$s\,\frac{15°}{4°} = 9991.6 + 50.13p - 0.326p^2. \qquad SO^2$$

По этой параболе определяем уд. вес для растворов состава:

	$H^2SO^3 + 200\,H^2O$	$H^2SO^3 + 100\,H^2O$	$H^2SO^3 + 20H^2O$
	1.74% SO^2	3.40% SO^2	14.48% SO^2
$s\,\frac{15°}{4°} =$	1.0079	1.0162	1.0711

А потому удельные объемы этих растворов [54]:

3653	1852	412.7

Для эквивалентных растворов серной кислоты (§ 97) удельные объемы

3636	1836	397.4

гораздо менее, чем для сернистой кислоты, т. е. с фактической стороны здесь, как для $HJ - HJO^3 - HJO^4$, объем при окислении уменьшается, потому что уд. вес сильно возрастает. Внутренний же смысл явления, конечно, зависит от того, что SO^3, с водою соединяясь, образует, хотя и диссоциирующие, но сравнительно с SO^2 прочные и значительнейшими сродствами определяемые соединения, оттого и много тепла при своем происхождении выделяющие. Не надо думать, что SO^2 с водою не соединена, а только в ней распределяется, потому что ведь, если растворение совершается, это уже признак возможности соединения. Да и известно, не только косвенно, из образования кислых солей ($NaHSO^3$) или из химических аналогий, но и прямо из кристаллических соединений, полученных Деларивом, Пьером, Шёнфельдом, Дёппингом и другими. Розебом (§ 102) прямо показывает полную аналогию таких гидратов, как $HBrH^2O$ и SO^27H^2O или Cl^28H^2O, или Br^210H^2O. Соединение с водою SO^2 происходит, как и SO^3, но мера сродства, связующая сила, соединение производящая, — очень различны. Отношения различны количественно, но качественно те же. Так, хлор или фтор с водородом соединяются в тела более прочные, чем иод. Это порядок высший, но и в нем постепенности различия в сущности количественные, а не качественные. SO^3 с водою или SO^2 с нею дают соединения другого порядка, но не по существу, а по количеству, и между собою рознятся эти соединения также не существом действующих сил, а только их размером. Еще нет приема, чтобы эти отношения точно мерять, но не справедливо при отсутствии сведений этого рода отделять или обособлять слабое от сильного в особые породы, виды или роды, как это делают нередко, говоря что SO^3 с водою соединяется, дает гидрат или гидраты, а SO^2 только растворяется в воде, с нею не соединяясь. Глядя с этой точки зрения, можно было бы даже видеть в объемах растворов доказательство в пользу отсутствия соединения SO^2 с водою. В самом деле, вычтя из удельного объема $H^2SO^3200H^2O = 3653$ объем всей воды, элементы которой там находятся (для H^2O при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ объем $= 18.015$), получим остаток $= 31$

объему, и, вычтя из уд. объема $H^2SO^4200H^2O = 3636$ объем $200H^2O$, получим в остатке 33, т. е. почти тот же объем для H^2SO^4, как для SO^2. С другой стороны, в растворе сернистой кислоты можно было бы признавать лишь частицы SO^2 и H^2O, и, следовательно, во взятом растворе $H^2SO^3200H^2O$ было бы всего 202 частицы и средний их объем $= \frac{3653}{202} = 18.08$, а в растворе серной кислоты признать частицы H^2SO^4 и H^2O, а потому всего 201 частицу, средний объем тогда $= \frac{3636}{201} = 18.08$. Подобные приемы мне кажутся неверными уже потому, что для раствора SO^221H^2O средний объем $= \frac{412.7}{22} = 18.76$, а для $H^2SO^4 20H^2O$ он $= \frac{397.4}{21} = 18.92$, т. е. гораздо более, сверх того, по величине остатка или частного нельзя судить об объеме растворенного вещества, а потому не следует применять уд. объемы растворов или вообще соединений для нахождения объема составных начал. Проще всего, мне кажется, смотреть на дело с такой точки: сернистая кислота, окисляясь, дает серную, и если бы ее сродство к воде было так же невелико, как сродство сернистой кислоты, тогда бы объем от окисления увеличился, но происходящая серная кислота имеет большее сродство к воде, а потому и производит сжатие. Оттого объем $H^2SO^4mH^2O$ менее объема $H^2SO^3mH^2O$. То же при HJ или HJO^3 в отношении к HJO^4, но иное для H^3PO^3 и H^3PO^4 или HCl и $HClO^3$, потому что здесь высшая степень окисления не обладает значительно бо́льшим сродством к воде, сравнительно с менее окисленным веществом. Наведением еще может служить образование растворов из жидкого ангидрида. По определению Е. Н. Андреева, SO^2 в жидком виде при 15° имеет уд. вес 1.391, следовательно, уд. объем $= 46.0 \cdot 201H^2O$ занимают объем 3621, сумма $=$ 3667, а объем раствора 3653, т. е. происходит сжатие, равное 14 объемам. По Веберу уд. вес жидкой $SO^3 = 1.940$, следовательно, уд. объем $= 41.2$. Складывая с объемом $201H^2O$, в сумме имеем 3662, а объем раствора 3636, сжатие $= 26$, т. е. почти вдвое больше, чем для SO^2. А потому здесь чем сродства с водою меньше, тем и сжатия меньше.

Уд. вес жидкого *синеродистого водорода*, по Гей-Люссаку, 7° = 0.7058, при 16° = 0.6969, следовательно, 15° = 0.6979, а потому уд. объем 15° = 38.7, а Бертело (С. r., *76*, 741, 1873) для растворов его $HCNmH^2O$ дает уд. объем $34.6 + m18$,[1] что указывает на весьма незначительное сжатие при растворении. Такое же явление представляет хромовая кислота. Ее насыщенный раствор, по определениям Циттнова, которые мы вслед за сим приведем, содержит 62.23% CrO^3 и при 17.5° имеет плотность 1.7023, а хромовый ангидрид 2.788. Состав раствора поэтому есть $CrO^3 + 3.38H^2O$ и удельный его объем = 94.4, а сумма удельных объемов воды и $CrO^3 = 60.9 + 35.4 = 96.3$, следовательно, при растворении сжатие = 2.0 объема. А известно, что HCN и CrO^3 постоянных гидратов не дают и выделяются легко в безводном виде из растворов.

Из аналогов сернистой кислоты, для *селенистой* H^2SeO^3 известно определение Оствальда (J. pr. Ch., *18*, 328, 1878): $\frac{20°}{20°}\frac{1}{d} = 0.955932$, $d = 1.04610$ при содержании 6.45% H^2SeO^3 (Se = 79) или 5.65 SeO^2. Если принять расширение таким же, как для раствора равного уд. веса серной кислоты, то $\frac{15°}{4°} = 1.0457$. Эквивалентный раствор сернистой кислоты состава $SO^2 + 103H^2O$, или 3.33% SO^2, имеет уд. вес $\frac{15°}{4°} = 1.0158$, т. е. гораздо меньший, а удельный объем селенистого раствора = 1877, сернистого = 1888.

§ **109.** Для *хромовой кислоты* или правильнее для ее ангидрида ряд определений дан Циттновым (Pogg. Ann., *143*, 474, 1871):

$\%CrO^3$	d	t	$s\frac{15°}{4°}$	$\%CrO^3$	d	t	$s\frac{15°}{4°}$
62.23	1.70230	17.5°	17009	31.83	1.20264	20.1°	—
37.80	1.34414	22.0°	13447	—	1.20269	20.9°	—
—	1.34480	19.2°	—	19.33	1.15690	19.0°	11571
32.59	1.22384	9.7°	12194	12.34	1.0957	19.5°	10957
—	1.22100	15.2°	—	8.79	1.0694	14.2°	10673
—	1.21914	18.6°	—	—	1.0679	18.0°	—
—	1.20940	35.0°	—	8.25	1.0606	16.2°	10591
31.83	1.20714	12.0°	12041	—	1.0600	17.0°	—

[1] Соответственные наблюдения не известны.

Судя по мемуару, я считаю, что Цеттнов определил емкость своего пикнометра при 17.5° по весу вмещающейся воды и затем наблюденные веса растворов делил на полученное для воды число, что и дало его плотности d. Если это так (в чем, однако, я не убежден), то d при других температурах чем 17.5° следует прежде всего исправить на расширение стекла. Затем d исправлены на взвешивание в пустоте и на отношение к воде при наибольшей плотности. Чтобы найти уд. веса при 15°, я взял из определений Цеттнова числа для 32.59%, где есть данные для нескольких температур, и так как $\frac{ds}{dt}$ оказалось близкою к производной для раствора соляной кислоты равного содержания (а именно $\frac{ds}{dt} = -6.0$), то я руководился числами для растворов соляной кислоты. Так получены $s\,\frac{15°}{4°}$, данные в последнем столбце предшествующей таблицы. Эти числа лишены стройности[1] (или показывают большие особенности растворов CrO^3); особенно же сомнительны уд. веса для 31.8 и 32.5%. Если их отбросить, то можно принять параболу $s = 9992 + 70.7p + 0.63p^2$, но без всякой уверенности в степени ее точности.[2] Она (и прямые данные Цеттнова) показывает, что при первом прибавлении CrO^3 плотность растет менее быстро, чем при прибавке SO^3, но при большом содержании возрастание идет быстрее. Около 0% $\frac{ds}{dp} = 71$, а при 50% $= 134$. При содержании 8.25% SO^3 или 10.1% H^2SO^4 $s\,\frac{15°}{4°} = 10686$, а по Цеттнову при содержании 8.25% CrO^3 $s\,\frac{15°}{4°} = 10596$. Если же возьмем эквивалентные растворы, то хромовая кислота дает более плотные растворы, чем серная. Так, раствор состава $H^2CrO^4 + 200H^2O$ или $CrO^3 + 201H^2O$ (2.70% CrO^3) имеет уд. вес $\frac{15°}{4°} = 1.0187$, а раствор $H^2SO^4 + 200H^2O$ 1.0172. Уд. объем первого $= 3632$, второго 3636,

[1] По этой причине весьма желательно повторение этих определений, что я и постараюсь сделать, когда будет возможно.

[2] По ней разочтены уд. веса, данные на следующей стр.

т. е. у эквивалентного, слабого раствора CrO^3 объем меньше, а уд. вес больше, чем у сернокислого.

Таким образом, хотя нет уверенности в числах, но можно думать, что для слабых растворов при равных процентах CrO^3 дает более легкие растворы, чем SO^3, но при равенстве эквивалентного содержания уд. вес хромовокислого раствора более, чем сернокислого. Это очень поучительное и часто повторяющееся явление, смысл которого становится очевидным, если принять во внимание влияние сродства воды к растворенному водой веществу и его плотности на уд. вес раствора. Но, однако, числа, имеющиеся для хромовой кислоты, недостаточно хорошо проверены, чтобы можно было, исходя из них, идти далее в развитии этих соображений.

Для *метавольфрамовой* кислоты дал числа Шейблер (J. pr. Ch., *83*, 311, 1861):

$\% WO^3 =$	43.75	27.61	12.68	2.79
$d\ \frac{17.5^\circ}{17.5^\circ} =$	1.6343	1.3274	1.1275	1.0257
$s\ \frac{15^\circ}{4^\circ} =$	16343	13271	11275	10251

Для перехода к 15° взяты были $\frac{ds}{dt}$ растворов серной кислоты того же уд. веса (§ 103). Мне кажется очень рискованным выводить параболическую зависимость из столь малого числа данных, как для WO^3, особенно потому, что одною параболою, очевидно, довольствоваться нельзя, и я только интерполирую данные:

p		CrO^3	WO^3	p		CrO^3	WO^3
0	$s\ \frac{15^\circ}{4^\circ} =$	0.9992	0.9992	30	$s\ \frac{15^\circ}{4^\circ} =$	1.268	1.366
5		1.036	1.047	35		1.324	1.458
10		1.076	1.098	40		1.383	1.555
15		1.119	1.153	45		1.445	1.581
20		1.166	1.214	50		1.510	—
25		1.215	1.285	55		1.579	—

Числа эти показывают, что в водяных растворах существует постоянный перевес плотности метавольфрамовой кислоты над

хромовою, и если мы сравним эквивалентные растворы, то перевес будет очень большой. Так, для WO^3+201H^2O ($=6.03\%$) $s=$ $=1.099$, а мы видели, что для эквивалентного раствора CrO^3 $s=$ $=1.019$, для $SO^3=1.017$, считая атомные веса $S=32$, $Cr=52$, $W=184$. Удельные объемы этих растворов: $WO^3=3503$, $CrO^3=3632$, $SO^3=3636$. Большая плотность самого вольфрама и всех его соединений сказались в большой плотности раствора и в малом его удельном объеме. Нельзя думать, что то изомерное состояние, в котором находится метавольфрамовая кислота и которое отличается от состояния хромовой и серной кислот, значительно влияло бы на плотность раствора, потому что изомерные формы веществ представляют вообще очень близкие плотности, как увидим в органических веществах.

Из минеральных кислот еще упомянем о *борной кислоте* H^3BO^3, для раствора которой Фавр и Вальсон (C. r., *77*, 577, 1873) дали плотность при $20.2°=1.0106$ при содержании 12.4 г гидрата на 100[г] воды, $p=11.03\%$, если я не ошибаюсь в том способе, которым авторы выразили концентрацию. Этот уд. вес столь мал, что его можно объяснить только малою плотностию самой борной кислоты ($=1.493$ по определению тех же авторов). Малый уд. вес раствора при малом атомном весе бора и при довольно значительной растворимости борной кислоты указывают на то, что подробное изучение плотностей растворов этого вещества представит значительный интерес.

§ 110. Особый интерес имеют водяные растворы *угольной кислоты* не только потому, что в природе и технике они играют особую роль, но еще и потому, что при сходстве во многих отношениях с сернистою кислотою углекислота представляет сравнительно с нею меньшую растворимость, служит явным переходом к газам малорастворимым, таким как воздух, водород и проч., и обладает очень слабыми кислотными свойствами. Способность CO^2 образовать с водою определенное соединение, существующее только в пределах низких температур и высоких давлений, указанных Вроблевским, показывает, что, несмотря на то что жидкий ангидрид не смешивается с водою, существует такая

же склонность у CO^2, как у SO^2 или SO^3 давать с водою соединения, продукты диссоциации которых и составляют, по представлению, мною развиваемому, обычные растворы угольной кислоты.

Известно, что при обыкновенной температуре 1 объем воды растворяет около равного себе объема CO^2, и принимается, что такой раствор имеет плотность 1.0018. По Бунзену (Gasometrische Methoden, 1857, стр. 162), один объем воды при $t°$ поглощает $1.7967 - 0.07761t + 0.0016424t^2$ объемов CO^2, измеренных при 0° и 760 мм давления, а так как 1 л CO^2 при этих условиях весит 1.976 г, то 1 л воды $t°$ поглощает при насыщении $3.549 - 0.1533t + 0.00324t^2$ г CO^2. Поэтому при 15° 1 л воды поглощает 1.0406 л, или 2.056 г CO^2, или 0.206% по весу. Если именно такому раствору приписать вышеуказанную (1.0018) и часто приводимую (например, Gmelin-Kraut, Handbuch, *1*, № 2, 279) плотность, то оказывается, что близ $p = 0$ приращение уд. веса воды (10 000) на 1% или $\frac{ds}{dp} = 87.3$, т. е. больше многих до сих пор встречавшихся приращений уд. веса на 1% растворенного вещества. Уже по этой одной причине исследование предмета заслуживает полного внимания и общепринятое показание — проверки точными измерениями.

Такие наблюдения находятся в исследовании Мекензи и Никольса (Wied. Ann., *3*, 134, 1878). Авторы определяли на сколько v куб. см. увеличивается литровый объем воды *при насыщении углекислым газом* при разных температурах. Даются два ряда наблюдений, и средний результат есть следующий:

$t =$	6°	8°	12°	14°	16°	18°	22°
$v =$	1.70	1.61	1.43	1.37	1.35	1.28	1.21 куб. см.

Следовательно, при 15° 10 000 куб. см воды дают 1001.36 куб. см насыщенного раствора. А так как, по Бунзену, для насыщения литра воды требуется при 15° 2056 г CO^2, то 999.16 (вес литра воды при 15°) + 2.056 или 1001.216 г раствора занимают объем 1001.36 куб. см. Поэтому уд. вес раствора, содержащего 0.2056% CO^2 при $\frac{15°}{4°}$ $s = 0.999867$, или плотность раствора по

отношению к воде при 15°, $d\frac{15°}{15°} = 1.00071$, а не 1.00180. Следовательно, в действительности плотность раствора CO^2 меньше той, которую часто цитируют, и $\frac{ds}{dp}$ также менее выше разочтенной.

Наблюдения Мекензи и Никольса, таким образом, дают возможность узнать уд. вес растворов, содержащих от 0.17 до 0.27% CO^2 при температуре от 6 до 22°. Расширение растворов CO^2 неизвестно, но так как растворы слабы, а слабые растворы расширяются во всех известных случаях лишь настолько больше, чем вода, насколько их уд. вес более, чем воды, то мы имеем полное право принять и здесь это правило. Что же касается до приращения расширения против воды, то мы выше видели, что слабые растворы соляной (§ 98) и азотной (§ 103) кислот изменяют свой уд. вес с температурою почти так же, как растворы серной кислоты при равном уд. весе, а потому можно допустить, что и здесь изменение уд. веса с температурою таково же. Для расчета возьмем воду и слабейший из известных растворов серной кислоты (§ 34):

$t =$	0°	6°	12°	15°	18°	24°
Вода $\frac{t°}{4°} s =$	9998.7	9999.7	9995.4	9991.6	9986.5	9973.9
$H^2SO^4 + 400H^2O =$	10100.1	10096.1	10088.6	10083.3	10077.3	10062.7

и примем для перевода уд. весов к 15°, что растворы CO^2 изменяют свой уд. вес как растворы серной кислоты того же уд. веса. Так, если дан при 6° уд. вес 10010.2, то при 15° он будет менее на 8.6 или = 10001.6, потому что для перехода от уд. веса 9999.7 (при 6°) к уд. весу при 15° должно отнять 8.1, а при уд. весе 10096.1—12.8.

Из формулы, выведенной по Бунзену, находим, что при

$t = 6°$	8°	12°	14°	16°	18°	22°

вес CO^2, идущий для насыщения литра воды:

2.75	2.56	2.18	2.04	1.94	1.84	1.75 г

А вес литра воды при этих температурах (§ 12):

999.97 999.91 999.54 999.29 999.00 998.65 997.85

Следовательно, процентный состав растворов:

$p=$	0.274	0.255	0.217	0.204	0.194	0.184	0.175% CO^2

Вес растворов будет:

$P=$	1002.72	1002.47	1001.72	1001.33	1000.94	1000.49	999.60 г

А объем растворов по Мекензи и Никольсу:

$v=$	1001.70	1001.61	1001.43	1001.37	1001.35	1001.28	1001.21 куб. см

Следовательно, при $t°/4°$ уд. вес $=P/v$:

$s\,\frac{t°}{4°}=$	10010.2	10008.6	10002.9	9999.6	9995.9	9992.1	9983.9

Чтобы получить уд. веса при 15°/4°, вводим, судя по растворам серной кислоты, следующие поправки:

−8.6 −7.1 −4.0 −1.5 +1.6 +5.2 +13.2

С этими поправками получим уд. вес при 15°/4°:

$s=$	**10001.6**	**10001.5**	**9998.9**	**9998.1**	**9997.5**	**9997.3**	**9987.1**

Если теперь вычтем отсюда уд. веса воды 9991.6 и остаток разделим на p, то получаем:

$\frac{s-s_0}{p}=$	36.5	38.8	32.2	31.9	30.4	30.9	31.4

Так как поправка сомнительна, то мне кажется совершенно точным принять $\frac{s-s_0}{p}=27\,(1+p)$, т. е. принять: $s\,\frac{15°}{4°}=9991.6+27p+27p^2$. Например, при 0.204% вычисляется $s=9998.2$, вместо 9998.1. Конечно, вследствие узости пределов, нет никакой уверенности в верности полученного расчета и даже проще для всех растворов принять $s=9991.6+36p$. Погрешность того и другого из этих допущений для строгого выражения всей совокупности данных зависит, по всей вероятности, от двух при-

чин. Во-первых, от того, что введенная поправка для приведения к 15° мала, во-вторых, от того, что при 15° и не могут под обыкновенным давлением существовать те растворы, которые насыщены были при низших температурах, при повышенном же давлении примет участие сжимаемость, которая неизвестна. Для испытания справедливости первого предположения я определил по уд. весу при $\frac{t^\circ}{4^\circ}$ плотность при $\frac{t^\circ}{t^\circ}$:

$t^\circ =$	6°	8°	12°	14°	16°	18°	22°
$d\frac{t^\circ}{t^\circ} =$	1.00105	1.00095	1.00075	1.00067	1.00059	1.00056	1.00054

Эти данные, однако, так же как и предшествующие, не выражаются в зависимости от p с достаточною удовлетворительностию ни прямою, ни параболою. Следовательно, причину этого нужно искать или во втором из указанных выше обстоятельств, или в неполной точности наблюдений. Если ее допустить, то можно выразить уд. веса при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ прямою

$$s = 9991.6 + 36p.$$

Она дает разности лишь в стотысячных долях уд. веса. Допустив же такое выражение, мы имеем перед собою следующую совокупность следствий, касающихся слабейших растворов веществ, переходящих в парообразное состояние:

1. Плотность растворов CO^2 возрастает при малом содержании углекислоты так, что $\frac{ds}{dp} = 36$, если плотность воды при $4^\circ = 10\,000$. Это значит, что для малых концентраций раствор CO^2 в воде можно представить как проникновение или механическую смесь воды и CO^2 и ее плотность тогда $= 13\,600$. По определению же Е. Н. Андреева, при 15° уд. вес жидкой $CO^2 = 8635$, а если ввести поправку на давление, то и того менее. Следовательно, при растворении, когда происходят слабые растворы, происходит громадное сжатие, что замечается и во многих других случаях (например, §§ 27, 55), для множества твердых и жидких тел,

а потому растворы газов существенно не отличаются от других растворов.

2. Для растворов SO^2, по наблюдению Жиля и Шерера, каждый процент SO^2 увеличивает уд. вес около на 50, если H^2O $4° = 10000$, т. е. $\frac{ds}{dp} = 50$. Число это во столько же почти раз более 36 или $\frac{ds}{dp}$ для CO^2, во сколько частичный вес или плотность в парообразном состоянии SO^2 более чем $CO^2 \cdot \frac{50}{36} = 1.39$ и $\frac{64}{44}$ (частичные веса SO^2 и CO^2) $= 1.45$. Можно, следовательно, думать, что в слабых растворах существует простота отношений между частичными весами растворенных веществ и производными $\frac{ds}{dp}$ или приращениями уд. веса. По крайней мере, для близких аналогов.

3. Если сравним эквивалентные растворы R^2OmH^2O для CO^2 и SO^2, то получим для SO^2 сильный перевес в плотностях. Например, $SO^2 + 1000H^2O$ ($= 0.35\%$) $s = 1.0009$, а $CO^2 + 1000H^2O$ ($= 24\%$) $s = 1.0000$, если $H^2O = 9991.6$, а потому уд. объемы суть 18 048 и 18 044. Вычитая объем воды 18 015, получим объем для раствора $SO^2 = 33$, для $CO^2 = 29$. Объемы эти близки, но неодинаковы. И без новых специальных и особо точных определений нельзя сказать, будут или нет приравниваться в слабых растворах аналогов $\frac{ds}{dp}$ или остатки удельных объемов.

§ **111.** Важный для вопросов этого рода материал доставили исследования Кнут Онгстрёма (Wied. Ann., *15*, 297, 1882), который измерял приращение объема воды чрез поглощение малых количеств газов, между которыми исследовал и углекислый газ. До насыщения Онгстрём далеко не достигал, так что у него могло быть соблюдено условие постоянства температуры. Она была все время $= 0°$. Объем газа измерялся также при 0° и 760 мм давления. Мерою объемов служили куб. миллиметры. Вода вмещалась в двух сосудах, первый емкостию в 43, а второй в 48.9 куб. см или $v_1 = 43\,000$ объемов (куб. мм), $v_2 = 48\,900$ объемов. Для ясности приведем опыт с первым сосудом и воздухом:

Объемы газа в растворе	101.5	101.7	101.6	145.5	147.7
Приращение объема воды	0.154	0.154	0.135	0.231	0.212

Слагая все последовательно поглощавшиеся объемы, получаем, что 598.6 объема воздуха, растворившись в 43 000 объемах воды, увеличили ее объем на 0.886 объема. Следовательно, 1 объем газа, как рассчитывает Онгстрём, дает $\Delta = 0.00148$ объема в растворе. Весьма важно заметить, что приближение к насыщенному состоянию у таких газов, как воздух, почти не изменяет величины Δ. Так, в вышеприведенном примере 43 000 объемов воды растворили 598 объемов при 0°, а для насыщения (коэффициент = = 0.0247) требуется 1062 объема газа, следовательно, процент насыщения = 56.3. Когда же процент насыщения дошел в опыте до 84%, все же Δ осталось 0.0014. Приведем теперь результат определений Онгстрёма для отдельных газов, взяв общее среднее для каждого и высшее содержание в растворе:

	Водород I	Азот I	CO I	Кислород II
Объем газа	701.6	347.6	660.1	577.2
Удельный объем воды	0.731	0.499	0.960	0.670
% насыщения	84	39	53	29
	$\Delta = 0.00104$	0.00144	0.00126	0.00116

Большая близость Δ для разных газов (также для воздуха) представляет наибольший интерес исследований Онгстрёма. Близость эта показывает, что равные объемы газов, растворившись в воде, увеличивают ее объем почти одинаковым образом, т. е. разность объемов раствора и воды почти одинакова для частичных количеств растворенных веществ, так как в равных объемах газов содержится одинаковое число частиц. Другими словами, это значит, что плотность растворов или приращение ее при растворении газов, т. е. при малом процентном содержании, явно и сравнительно просто зависит от частичного веса растворенного газа. Мы сделаем расчет уд. весов и удельных объемов, когда рассмотрим растворы CO^2, которые также изучил Онгстрём. Для

углекислого газа измерения производились во II сосуде. Следовательно, объем воды = 48 900 куб. мм, а вес ее = 48.8936 г. Сперва поглощено 992.3 куб. мм, и прибыль объема воды равнялась 1.215 куб. мм, $\Delta = 0.00123$. Затем еще поглощено 390.0 куб. мм CO^2, объем воды увеличился еще на 0.585, а потому в сумме $\Delta = 0.00130$, а насыщение далеко не достиглося. При дальнейшем поглощении наблюдений не делалось.

Прежде всего сопоставим эти наблюдения для ненасыщенного раствора с данными Мекензи и Никольса для насыщенного раствора. У них есть в первом ряде наблюдения при 2° (2.144 объема), но мы возьмем лишь те средние, которые даны, начиная с 6°, в предыдущем параграфе. Параболически выразив для 6, 8, 12 и 14° приращение v объема воды при $t°$, получаем: $v = 2.035 - 0.064t + 0.0012t^2$, а потому при 0° 1000 объемов воды, насыщаясь CO^2, увеличиваются в объеме около на 2.04 объема (по 2.3 объема, судя по единичному наблюдению при 2°). По Бунзену, 1000 объемов воды при 0° для насыщения поглощают 1791 объем CO^2. Следовательно, отношение, выше означенное чрез $\Delta = \frac{2.04}{1791} = 0.00114$. Это число менее, чем Онгстрёма, что, быть может, указывает на убыль Δ с приближением к насыщению, но все же результаты настолько близки, насколько можно доверять первым данным подобных определений, и если вместо 2.04 взять в определениях Мекензи и Никольса 2.3 объема, как следует из единичного наблюдения при 2°, то близость результатов с данными Онгстрёма еще более возрастет. Это сличение показывает, что к определениям шведского ученого можно отнестись с полным доверием, конечно, не более как до предела $\pm$ 0.0001 в Δ. В пределе этой точности Δ можно принять постоянным при перемене количества растворенного газа.

Если же для CO^2 примем $\Delta = 0.0012 \pm 0.0001$, то это значит, что объем воды v, растворяя n объемов CO^2, увеличивается на n (0.0012 $\pm$ 0.0001), если весовое процентное содержание CO^2 в растворе не превосходит 0.2%. Так как 1 л CO^2 при 0° и 760 мм весит 0.001976 кг, то v литров воды, поглотив $n \cdot 0.001976$ г CO^2,

дадут объем $v+n(0.0012 \pm 0.0001)$ л, а потому уд. вес $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ раствора будет $=\frac{v\cdot 0.99987+n\cdot 0.001976}{v+n\cdot 0.0012\pm n\cdot 0.0001}$. Так как вес и объем, отвечающие CO^2, очень малы сравнительно с весом и объемом воды и есть погрешность $\pm 0.0001n$, то можно с полным правом принять уд. вес (считая воду $4^\circ=10\,000$)

$$s\,\frac{0^\circ}{4^\circ}=9998.7+(7.7\pm 1)\frac{n}{v}=9998.7+38.9p\mp 5.05p.$$

Замена $\frac{n}{v}$ чрез $p\cdot 5.05$ произведена по следующему соображению. Если раствор содержит n л газа CO^2+v л воды, то вес $CO^2=n\cdot 1.976$ г, а вес раствора $=v\cdot 999.87+n\cdot 1.976$ г, следовательно, в 100 частях раствора содержание CO^2 выразится $p=\frac{n\cdot 197.6}{v\cdot 999.87+n\cdot 1.976}$ или с достаточным приближением: $p=\frac{n}{v}0.198$. А отсюда и следует, что $\frac{n}{v}=p\cdot 5.05$. А потому уд. вес слабых (до 0.2%) растворов CO^2 при $\frac{0^\circ}{4^\circ}=9998.7+44p$ до $9998.7+34p$, судя по Онгстрёму. Этот вывод очень близок к тому, который мы сделали в предшествующем параграфе, а потому можно принять, что при t°, когда уд. вес воды $=s_t$, уд. вес раствора, содержащего p процентов CO^2,

$$s=s_t+37.5p\,(\pm 5p),$$

а если содержание CO^2 выразить объемами газа w на объем воды, то $s=s_t+7.4w$. А потому, если 1 объем воды поглотит 1 объем CO^2, то получится раствор, плотность которого будет от 1.00064 до 1.00084, а не 1.0018, как цитируют на основании прежних наблюдений.

Отсюда следует также, что выводы конца предшествующего параграфа находят подтверждение в наблюдениях Онгстрёма. Все то, что мы приложили к наблюдениям над растворами CO^2, очевидно, приложимо и к растворам других газов, и, следовательно, по причине существующей неизбежной погрешности опре-

делений, при столь слабых концентрациях все равно — объемы ли или уд. веса мы станем исследовать, одинаково, возрастание объема или уд. веса можно считать пропорциональным количеству или проценту растворенного вещества. При значительных содержаниях растворенного вещества, конечно, для уд. весов будет явно иная зависимость, чем для удельных объемов, для отношения масс одна, для процентов другая, а при малых концентрациях из-за неизбежных погрешностей определений — разности не будет, простота отношений одного и того же рода выступит.

Считаю не бесполезным обратить здесь внимание на то, что при растворении выше рассмотренных газов, даже CO^2, даже до насыщения, объем, в котором они вмещаются и равномерно распределяются, разве немногим менее, а обыкновенно гораздо более того объема, который газ занимал первоначально. Так, 700 объемов водорода в опыте Онгстрёма распределялись после растворения в 43 000 объемах воды. Произошло не сближение частиц водорода, а расширение в 60 раз. Частицы воды также раздвинулись, если объем раствора более объема воды. Но, с другой стороны, сумма объемов, представив газы в сжиженном виде, после распределения стала меньше, чем была до него, следовательно, происходит сжатие. На объемы, как на все наглядное, полезно обращать внимание, но должно глядеть со всех сторон.

§ **112.** Так как в лабораторной практике очень часто встречается и применяется вода, содержащая *в растворе воздух*, и есть сомнение в ее плотности, то считаю полезным остановиться над ее плотностию по отношению к воде той же температуры, но лишенной воздуха. Если для воздуха принять $\Delta = 0.00148$, то n его объемов, растворившись в v объемах воды, увеличат этот объем на $n \cdot 0.00148$ объемов. Вес 1 объема растворяющегося в воде воздуха определяется[1] по его составу и $= 0.00132$, если уд. вес воды $= 1$. Следовательно, плотность раствора будет $\frac{v + n \cdot 0.00132}{v + n \cdot 0.00148}$,

[1] Считая вес 1 объема атмосферного воздуха $= 0.00129$, плотность его $= 14.4$ кислорода $= 16$, азота 14, водорода $= 1$.

что дает с достаточною точностию $d = 1 - 0.00016\frac{n}{v}$. Обыкновенно в 100 объемах воды не более 2 объемов воздуха, так что $\frac{n}{v} = 0.02$, потому для раствора $d = 0.999997$, а такая плотность не отличается от единицы на лучших лабораторных весах. Нередко принимается, что вода, содержащая воздух, имеет больший уд. вес, чем его лишенная. Судя по определениям Онгстрёма, должно вывести обратное заключение и разность плотностей считать ничтожно малою. Исследуя уд. веса безводного спирта, я нашел (Соединение спирта с водою, 1865, стр.69 [стр. 131 наст. изд.]), что от растворения воздуха плотность увеличивается, и считал, что то же увеличение плотности отвечает и воде. Теперь надо думать иначе по отношению к воде, хотя по отношению к безводному спирту прямые определения убеждают в увеличении плотности. Чтобы понять причину различия, обратим внимание на то, что в опыте Онгстрёма на 1 л поглощенного воздуха, вес которого $= 1.32$ г, объем увеличивался на 0.00148 л или на 1.48 куб. см. Следовательно, сжиженный воздух в растворе имеет плотность $\frac{1.32}{1.48} = 0.89$. Такая плотность меньше, чем воды, но больше, чем безводного спирта (0.789 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$, как в моих определениях, l. c.) чем и объясняется увеличение плотности безводного спирта и уменьшение плотности воды чрез растворение воздуха. Известно также, что сжиженный охлаждением и давлением воздух легче воды. Если предшествующий расчет Онгстрёма повторить для кислорода, то окажется, что он увеличивает плотность воды $\left(\frac{1.43}{1.16} = 1.23\right)$, азот же $\left(\frac{1.25}{1.44} = 0.87\right)$ и особенно водород $\left(\frac{0.0895}{1.04} = 0.085\right)$ — уменьшают, и они в сжиженном виде легче воды.

Боблово, 1887, июнь.

Глава VII

РАСТВОРЫ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ

§ 113. *Хлористому литию* LiCl после хлористого водорода свойствен наименьший частичный вес = 42.5. Его растворы исследованы Кремерсом. Сперва (Pogg. Ann., *99*, 444, 1856) он определил:

$c =$	5.04	10.38	18.39	27.09	43.51	60.26	74.0
$d\,\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} =$	1.0278	1.0541	1.0896	1.1247	1.1832	1.2362	1.2801

Последнее число взято из его позднейшей статьи (Pogg. Ann., *114*, 41, 1861), где он определяет, что первоначальные растворы содержали подмесь Li^2CO^3, но в количестве около $\frac{1}{100}$ LiCl, что должно влиять не более как на десятитысячные доли уд. веса. Из этих данных получаем:

$p =$	4.70	9.40	15.54	22.10	30.31	37.60	42.64%
$s\,\frac{19.5^\circ}{4^\circ} =$	10261	10524	10878	11229	11813	12342	12780

По этим исправленным данным получены две предварительные параболы для того, чтобы узнать уд. веса для тех концентраций, для которых Кремерс (Pogg. Ann., *100*, 394, 1857) определил расширение, но не дал уд. весов:

c	0°	40°	60°	80°	100°	$s\,\frac{19.5°}{4°}$
4.4	$v=0.99739$	1.00614	1.01479	1.02560	1.03856	1.0231
9.0	671	611	1423	2418	3596	1.0464
13.5	630	599	1366	2291	3375	1.0671
19.8	601	584	1295	2136	3098	1.0929
24.0	588	575	1259	2053	2968	1.1079
55.8	—	585	1197 [1]	1863	2583	1.2214
74.0	491	614	1235 [1]	1899	2582	1.2780

Для 6 первых концентраций уд. веса найдены по интерполяции, а для 7-й концентрация и уд. вес даны самим Кремерсом. Так как Кремерс принял объем при 19.5° = 1, то находим уд. веса и процентные содержания по его данным, но вместо уд. веса при 19.5° приведем теперь уд. вес при 20°, находя его из уд. веса 19.5° предшествующей таблицы.

p	$t=0°$	20°	40°	60°	80°	100°
4.21	$s\,\frac{t°}{4°}=10258$	10230	10169	10082	9976	9851
8.25	10499	10463	10400	10317	10217	10101
11.90	10711	10670	10607	10527	10430	10322
16.53	10973	10928	10866	10790	10700	10601
19.27	11125	11078	11016	10941	10856	10760
35.82	—	12212	12144	12070	11991	11907
35.02	12214	12150	—	—	—	—
42.69	—	12778	12702	12637	12542	12458

Эти уд. веса удовлетворяют равенствам:

$p=$		$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{30}$
4.21	$S_t = 10263 - 1.55t - 0.025t^2$	29	40
8.25	$10499 - 1.40t - 0.026t^2$	27	38
11.90	$10711 - 1.67t - 0.0226t^2$	30	40
16.53	$10973 - 1.91t - 0.0185t^2$	33	41
19.27	$11125 - 2.06t - 0.0162t^2$	35	42
35.82	$12276 - 3.06t - 0.0062t^2$	47	50
42.64	$12850 - 3.55t - 0.0037t^2$	54	56

[1] Числа эти, без всякого сомнения, составляют или опечатку, или неверные наблюдения. При выводе парабол они не взяты во внимание.

Если сравним эти числа с данными для серной кислоты, даже для NaCl, то увидим, что здесь при тех же уд. весах расширение гораздо меньше. Так, при $s_0 = 1.28$ для H^2SO^4 величина $s_0 - s_{15} = 112$, здесь 54. Для $s_0 = 1.1$ в растворах NaCl $s_0 - s_{15} = 56$, для LiCl $= 34$. Следовательно, расширение здесь имеет меньшее влияние на уд. вес, чем во всех ранее рассмотренных растворах. При малом содержании LiCl $\frac{ds}{dt}$ сперва растет, потом, по-видимому, уменьшается, достигая наименьшего значения около 8%, а потом возрастает очень медленно. Но в наблюдениях Кремерса, относящихся к LiCl, видны неправильности, каких его иные наблюдения не представляют, а потому ограничиваемся выводом, относящимся к целым процентам. Для $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ взяты только что приведенные данные, а для уд. веса при $\frac{15°}{4°}$ найдены сперва, по данным Кремерса, уд. веса при $\frac{19.5°}{4°}$; они переведены затем к 15° на основании данных о расширении:

	s_0-s_{15}	$s_{15}-s_{30}$	$s\ \frac{15°}{4°}$		s_0-s_{15}	$s_{15}-s_{30}$	$s\ \frac{15°}{4°}$
5%	28	39	10298	25%	39	44	—
10	28	38	10569	30	43	47	11805
15	32	40	10860	35	47	50	12181
20	35	42	11127	40	51	53	12583

Герлах (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 10) определил плотности d:

$p =$	0	10	20	30	40% LiCl
$d\ \frac{15°}{15°} =$	1.0000	1.0580	1.1172	1.1819	1.2557
$s\ \frac{15°}{4°} =$	9992	10571	11163	11809	12546

Для 20% разница от Кремерса довольно значительна, но при 30% получены почти тождественные числа. Герлах произвел следующие (l. c. стр. 95) наблюдения над расширением, считая объем при $0° = 1$:

	5%	10%		15%	20% LiCl
32°	1.0069	1.0067	30°	1.00715	1.0072
49	1.01265	1.01285	52.5	1.01475	1.0147
70.5	1.0235	1.02255	81	1.0272	1.02535
71	1.02575	1.0228	81.5	1.0274	1.02555
99	1.0406	1.03735	99.6	1.0360	1.03335

	25%	30%		35%	40% LiCl
36.2°	1.0093	1.0090	19.4°	1.0056	1.0055
42.5	1.01015	1.01142	41.8	1.0121	1.01235
53.5	1.0146	1.0147	80	1.0250	1.0247
62	1.0174	1.01775	83	1.02595	1.0254
67.5	1.0194	1.0195	99.8	1.0315	1.03105
100	1.0311	1.0305			

Эти данные показывают, как и предшествующие, что крепкие растворы расширяются менее, чем слабые, хотя и здесь, как у Кремерса, в расширении замечаются неправильности, которые параболами сглаживаются. Для интерполирования взяты $\frac{1}{v}$, потом найден уд. вес при 0° и таким образом получено:

		$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{30}$	$s\,\frac{15°}{4°}$
5%	$S_t = 10307 - 1.41t - 0.0263t^2$	27	39	10280
10	$10603 - 1.82t - 0.0201t^2$	32	41	10571
15	$10901 - 2.26t - 0.0154t^2$	37	45	10864
20	$11204 - 2.49t - 0.0113t^2$	41	44	11163
25	$11519 - 2.38t - 0.0108t^2$	38	43	11481
30	$11854 - 2.93t - 0.0057t^2$	45	48	11809
35	$12220 - 3.40t - 0.0034t^2$	51	54	12169
40	$12601 - 3.73t - 0.0016t^2$	55	58	12546

Так как для $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ данные Кремерса и Герлаха довольно различны, то извлекаем средний вывод:

$p =$	5	10	15	20	25	30	35	40%
$s_0 - s_{15} =$	28	30	35	38	39	44	49	53
$s_{15} - s_{30} =$	39	40	43	43	44	47	52	55
$\frac{ds}{dt}\,15° =$	−2.2	−2.3	−2.6	−2.7	−2.8	−3.0	−3.4	−3.6

Ф. Кольрауш и Гротриан (Pogg. Ann., *154*, 215, 1875), а потом один Кольрауш (Wied. Ann., *6*, № 1 и 2, 1879):

$p =$	2.5	4.95	9.95	20	30	40% LiCl
$s\frac{t^\circ}{4^\circ} =$	1.0132	1.0274	1.0555	1.115	1.181	1.256
$t =$	18.3°	16.3°	20.1°	17.4°	18.0°	15.5°

Приводя к 15° и интерполируя, получаем:

$p =$	2.5	5	10	20	30	40%
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	1.0139	1.0280	1.0570	1.1157	1.1819	1.2562

Бендер (§ 6) выразил состав числом граммовых частиц в литре q' (§ 14) и уд. вес дал при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$. Процентное содержание LiCl рассчитываем по выражению $p = q'\frac{4.25}{s}$:

$q' =$	1	2	4	5
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	1.0253	1.0464	1.0902	1.1110
$p =$	4.15	8.12	15.59	19.13

Эти числа при интерполировании дают:

$p =$	5	10	15	20%
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10302	10574	10868	11160

Средние взяты, придавая одинаковый «вес» всем:

% LiCl	Среднее	Парабола	$\frac{ds}{dp}$
5	$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$ 10290	10282	58.1
10	10571	10572	58.1
15	10864	10863	58.1
20	11152	11153	58.1
25	—	11463	67.9
30	11811	11812	71.5
35	12175	12178	75.1
40	12564	12562	78.7

Первые четыре данные отвечают прямой линии (в параболе $s = C + Ap + Bp^2$ величина $B = 0$):

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 58.05p. \qquad \text{LiCl} \quad \text{I)}$$

Если же ввести B, то, судя по среднему, а особенно по Кремерсу и Бендеру, величина его должна быть отрицательною, но очень малою. Прямая (I) для 25% даст 11 443, а Герлах 11 481, для 30% 11 733 вместо 11 802, а потому границу ее приложимости должно считать около 20%. Соединение $LiCl8H^2O$ отвечает ($Li = 7$) 22.79%, а потому здесь и принят предел. Для него $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 11\,315$. В более концентрированных растворах достаточно хорошо применима парабола:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 49.85p + 0.360p^2. \qquad \text{LiCl} \quad \text{(II)}$$

Так как число исследованных растворов хлористых металлов довольно значительно, то прежде всего рассмотрим относящиеся к ним данные, и только тогда приступим к сравнению их друг с другом.

§ **114.** *Хлористый бериллий* $BeCl^2$ ($Be = 9.1$) исследован был в моей лаборатории В. Я. Бурдаковым. Раствор был получен из кристаллической серноберилловой соли, особо им самим приготовленной и очищенной. После того как раствор этой соли был исследован, двойным разложением с $BaCl^2$ получен был слабый раствор $BeCl^2$. Хотя следы бария остались, но в слишком малом количестве для определения и так как анализы раствора по определениям хлора и окиси бериллия дали согласные числа (а именно, по BeO для крепкого раствора 10.71% $BeCl^2$, по хлору 10.77% $BeCl^2$), то было несомненно, что подмесей во сколько-либо значительном количестве нет. Определения уд. веса производились многократно при разных температурах гидростатическими весами Сарториуса и Вестфаля и рядом определялся уд. вес воды. Для 10.74% и 3.52% определения повторены. По

исправлении на расширение стекла, на взвешивание в воздухе и на расширение воды, интерполированием получено из отдельных данных для определенных температур как среднее:

$p = 10.74$	6.52	3.52% $BeCl^2$
$s\,\frac{0^\circ}{4^\circ} = 10750$	10450	10241
$s\,\frac{10^\circ}{4^\circ} = 10738$	10443	10237
$s\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 10714$	10428	10220
$s_t = s_0 - 0.6t - 06t^2$	$s_0 - 0.3t - 0.04t^2$	$s_0 + 0.25t - 0.065t^2$
$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10727$	10436	10230
Парабола 10727	10435	10230

$$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 67.21p + 0.111p^2. \qquad BeCl^2$$

Изменение уд. веса с температурою здесь еще менее, чем у LiCl. Так, при $s_0 = 1.0750$, разность $s_0 - s_{15} = 22.5$, а притом же уд. вес для LiCl более 36, для H^2SO^4 более 52.

§ 115. В ряду металлических соединений аммиачные соли по весу металла следует поместить ранее Na, K, Mg и др., а потому мы остановимся теперь на растворах *нашатыря* или хлористого аммония NH^4Cl. Герлах (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, стр. 11 и 96) наблюдал плотность и расширение растворов нашатыря:

$p = 5$	10	15	20	25% NH^4Cl
$d\,\frac{15^\circ}{15^\circ} = 1.01580$	1.03081	1.04524	1.05929	1.07304
$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10149$	10299	10443	10584	10721

Последняя строка рассчитана, введя одну поправку на отношение к воде при $4^\circ = 10\,000$, потому что Герлах уже исправил свои данные в отношении к взвешиванию в воздухе.

Расширение наблюдено: 1) для 10% и 2) для 20%, считая объем при $0° = 1$.

1)	$t = 26.4°$	$v = 1.00625$	$t = 73°$	$v = 1.0269$	$t = 76.3°$	$v = 1.02855$
	47.5	1.0141	75.5	1.02815	99.9	1.0429
2)	24.2	1.0070	38.4	1.0116	62	1.0216
	24.4	1.00715	61.6	1.02145	100	1.0403

Заметим, что объем при 100° для воды = 1.04299, а для 20% раствора 1.0403, если объем при 0° = 1. Для растворов LiCl объем при 100° еще менее, например, для 40% 1.0312. Для растворов NaCl или H^2SO^4 объем гораздо более. Это тем примечательнее, что при низших температурах объемы растворов LiCl и NH^4Cl гораздо более, чем для воды, например, при 25° вода 1.0028, 40% LiCl 1.0073, 20% NH^4Cl 1.0072.

Для 10% и 20% раствора нашатыря предшествующие числа дают:

1) $S_t = 10332 - 1.83t - 0.0247t^2$	$s_0 - s_{15} = 33$	$s_{15} - s_{30} = 44$
2) $S_t = 10628 - 2.71t - 0.0139t^2$	44	50

Определитель расширения для первого $10\,000\ k = 1.77 + 0.048t$, для второго $2.56 + 0.026t$, а потому характерная температура растворов нашатыря около 40°. Тогда для воды $10\,000\ k = 3.6$, для 10% раствора 3.5, для 20% 3.6.

Гротриан (Pogg. Ann., *160*, 256, 1877) для 4 растворов дает температурное изменение уд. веса и состав:

4.86%	10.26° = 1.0153	19.20° = 1.0136	30.93° = 1.0106
9.64	10.34 = 1.0300	18.99 = 1.0281	28.84 = 1.0257
14.48	10.55 = 1.0443	18.80 = 1.0421	29.96 = 1.0390
19.29	10.65 = 1.0582	17.42 = 1.0561	27.59 = 1.0534

Из этих данных находим:

4.86%	$S_t = 10165 - 0.9t - 0.034t^2$	$s_0 - s_{15} = 21$	$s_{15} - s_{30} = 37$
9.64	$10317 - 1.6t - 0.017t^2$	28	45
14.48	$10469 - 2.5t - 0.004t^2$	38	41
19.29	$10611 - 2.82t$	42	42

Эти числа по параболе дают для $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ уд. веса:

	5% = 10148	10% = 10299	15% = 10448	20% = 10591
Средние $\frac{ds}{dt}15^\circ$ =	—2.0	—2.4	—2.8	—3.0

Из данных для уд. веса известны очень многие, но мы возьмем лишь те из достоверных, где есть ряд определений.

Гуго Шифф (Lieb Ann., *107*, 293, 1858):

p =	26.93	17.95	8.98
$d\frac{19^\circ}{19^\circ}$ =	1.0767	1.0522	1.0264

Отсюда выводим, приведя к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ и интерполируя:

p =	10	15	20	25% NH^4Cl
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$ =	10290	10443	10587	10720

Булыгинский (Pogg. Ann., *134*, 453, 1868) дал определения для $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, и надо думать, что они исправлены на взвешивание в воздухе:

p =	5.247	13.645	20.449	25.246% NH^4Cl
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$ =	1.0156	1.0406	1.0587	1.0721

Отсюда определяем:

p =	5	10	15	20	25%
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$ =	10149	10298	10443	10575	10715

Ф. Кольрауш и Гротриан (Pogg. Ann., *154*, 215, 1875) нашли:

p =	5.01	9.90	14.98	19.71	24.66% NH^4Cl
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}$ =	1.0142	1.0286	1.0430	1.0561	1.0701
t =	18.1°	18.0°	17.8°	18.9°	18.3°

Пользуясь средними числами (Герлах и Гротриан) для изменений уд. веса с температурою:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10148 \quad 10293 \quad 10438 \quad 10572 \quad 10713$$

А отсюда, интерполируя, находим числа, далее приведенные.

Бендер (l. c., § 6) содержание выразил числом граммовых частиц q' на литр, уд. веса исправлены во всех отношениях:

$q' =$	1	2	3	4	5
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	1.0157	1.0308	1.0451	1.0587	1.0728
$p =$	5.27	10.39	15.37	20.21	24.94%

Чрез интерполяцию найденные числа даны далее. Томсен (Thermochemische Untersuchungen, Bd. I, стр. 49) дает состав NH^4ClmH^2O, а плотность d при $\frac{18^\circ}{18^\circ}$:

$m =$	7.5	10	25	50	100	200 H^2O
$d =$	1.0718	1.0664	1.0314	1.0167	1.0086	1.0044

А отсюда вычисляются:

$p =$	28.38[1]	22.91	10.62	5.61	2.89	1.46% NH^4Cl
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10714	10660	10307	10159	10077	10033

Чрез интерполяцию получено:

$p =$	5	10	15	20	25% NH^4Cl
Томсен	10141	10290	10435	10577	—
Бендер	10149	10296	10441	10581	10730
Кольрауш и Гротриан	10148	10296	10439	10580	10722

[1] Это содержание отвечает 39.6 части на 100 воды, а по (Landolt's Tabellen) Аллюару при 20° растворяется не более 37.3 части нашатыря, а потому это число в интерполяцию не взято.

Среднее получено, придавая выводам Шиффа и Томсена одинаковый вес, а данным Герлаха, Кольрауша и Гротриана, Булыгинского и Бендера двойной вес, так как их определения потребовали наименее поправок для приведения к $\frac{15°}{4°}$. Однако замечу, что, придав всем наблюдениям одинаковый вес, получим ничтожные различия вывода:

$p=$	5	10	15	20	25% NH^4Cl
Среднее $s\frac{15°}{4°}=$	10148	10296	10442	10582	10722
Парабола	10146	10296	10442	10583	10720
$\frac{ds}{dp}=$	30.4	29.6	28.7	27.9	27.0

Для средних данных, которые представляют большую достоверность, потому что у отдельных наблюдателей существуют лишь небольшие уклонения, достаточна в пределе возможных погрешностей одна парабола:

$$s\frac{15°}{4°} = 9992 + 31.26p - 0.0850p^2. \qquad NH^4Cl$$

Парабола эта дает производную, уменьшающуюся по мере возрастания p, так что при 0% $\frac{ds}{dp} = 31.3$, а при 25% $= 27.0$. У большинства солей производная возрастает, но уменьшение существует, как видели (§ 63, 65), также для слабой серной кислоты, для крепких растворов соляной кислоты (§ 101), для едкого натра (§ 94) и многих других. Здесь же для самых слабых растворов уменьшение производной, быть может, даже не существует, судя по тем сведениям, какие имеются в отношении слабейших растворов. Уже для 5% парабола дает 10 146, а данные Герлаха, Кольрауша, Булыгинского, Гротриана и Бендера дают от 10 148 до 10 149, только по Томсену выходит 10 141. А у него одного и есть данные для более слабых растворов. Если принять для 5% 10 148, то средняя производная от 0 до 5% $= 31.2$, т. е. близка к производной при 0% по параболе, а потому для слабых растворов существует сомнение

в применимости общей параболы. Для уяснения приведем отрывочное наблюдение Оствальда (J. pr. Ch., *16*, 385; *18*, 328, 1877). Он двукратно определил $\frac{1}{d}$ при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ раствора, содержащего 2.675% NH^4Cl, среднее 0.991648, что дает $d\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.00842$, следовательно, $s\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.0067$, $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.0076$. По вышенайденной параболе для $p = 2.675\%$ при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ $s = 1.0075$. Следовательно, согласие и здесь существует. Для 1.46% парабола дает $s = 10037$, а из наблюдений Томсена $s = 10\,033$. Различие этих чисел должно приписать возможным погрешностям наблюдения. Поэтому без новых особо тщательных наблюдений должно довольствоваться одною общею параболою от 0 до 25% NH^4Cl.

Что же касается до растворов, более концентрированных чем 5%, то здесь вплоть до 20 с лишком процентов согласие опыта с параболою полное. Для подтверждения рассмотрим еще данные Николя (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, *82*, 1881; Phil. Mag., Aug., 129, 1883):

$p =$	20.68	14.84	12.94	8.64	6.92	5.61
$d\frac{20^\circ}{20^\circ} =$	1.06003	1.04408	1.03880	1.02603	1.02130	1.01741
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10598	10437	10384	10254	10206	10167
Парабола	10602	10437	10382	10256	10204	10165

Очевидно, что разность от параболы и здесь не превосходит возможных погрешностей опыта и расчета.

Около раствора нашатыря с давних пор сосредоточились некоторые из вопросов, касающихся растворов, например нашатырь, как твердая соль, растворяясь в воде, дает не сжатие, как обыкновенно, а расширение; раствор аммиака с раствором соляной кислоты дает при насыщении сжатие, а не расширение, какое обыкновенно происходит при насыщении кислот щелочами (§ 7); растворы нашатыря выделяют при

нагревании часть NH^3 и содержат часть свободной HCl, чем доказывается разлагающее действие воды, и т. п. Все эти вопросы, как не прямо связанные с задачами нашего исследования, здесь не уместно рассматривать.

Но заметим, что иодистый аммоний, растворяясь в воде, по показанию Николя (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, *82*, 836, 1881), дает сжатие, хотя NH^4Br, как нашатырь, дает расширение. Притом растворы нашатыря при разбавлении водою дают сжатие. Да и сравнение объемов раствора с суммою объемов твердой соли и воды не представляет само по себе поучительности, потому уже, что в растворах должно признать некоторые определенные соединения с водою, находящиеся в состоянии диссоциации. Отделение из растворов нашатыря части аммиака при нагревании есть одна из тех реакций, которые показывают именно существование в растворах, как во всякой диссоциирующей среде, многих различных частиц, ассоциированных по причине возможных и действительно существующих соединений. Если нашатырь, как и многие соли аммиака, способен соединяться с аммиаком, то уже из этого одного можно заключить, что он способен соединяться с водою. Более подробное, чем ныне существующее, исследование явлений, совершающихся при охлаждении растворов, конечно, должно уяснить этот предмет и, вероятно, покажет существование определенного соединения $NH^4Cl + mH^2O$.

§ 116. Из хлористых щелочных металлов мы в гл. II уже рассмотрели *хлористый натрий*, но здесь обратимся к нему еще раз, потому что: 1) нормальною температурою мы избрали 15° (а во II 20°), как такую, при которой сосредоточено наибольшее число определений и притом лежащую в средине между 0 и 30°, т. е. между пределами обычных температур наблюдения; 2) состав стали выражать процентным содержанием растворенного вещества, а в гл. II он выражен числом частиц на $100H^2O$; 3) гиперболическая зависимость уд. веса от состава, которой подчинено все изложение гл. II, оказалась непригодной, а параболическая привела нас к указанию определенных соединений среди

растворов и 4) для определения влияния температуры на уд. вес мы взамен прежде применявшегося нами способа (определение модуля k), весь остальной запас данных обработаем в виде выражений $\frac{ds}{dt}$ при 15° и $s_0 - s_{15}$, $s_{15} - s_{30}$. С этого и начнем.

Пользуясь сводом (§ 20) данных о расширении растворов NaCl от 0 до 40°, получаем, выразив $S_t = S_0 - Dt - Et^2$ [55]:

$p =$	3.15	6.10	11.50	20.64	24.53% NaCl
$D =$	0.65	1.47	2.56	3.61	3.96
$E =$	0.042	0.035	0.023	0.012	0.009
$s_0 - s_{15} =$	20	31	47	66	73
$s_{15} - s_{30} =$	39	48	59	72	78
$\frac{ds}{dp}$ 15° =	−2.0	−2.6	−3.5	−4.6	−5.0

Эти числа с достаточною степенью точности выражаются параболами, начиная от 25% до воды, для которой $s_0 - s_{15} = 7$; $s_{15} - s_{30} = 34$ и $\frac{ds}{dt}$ при $15° = -1.5$, а именно:

$$s_0 - s_{15} = 7 + 4.23p - 0.06p^2;$$

$$s_{15} - s_{30} = 34 + 2.5p - 0.03p^2;$$

$$\frac{ds}{dt}\,15° = -(1.5 + 0.194p - 0.0022p^2).$$

Следовательно:

$p =$	5	10	15	20	25%
$\frac{ds}{dt}$ 15° =	−2.4	−3.3	−4.0	−4.6	−5.1
$s_0 - s_{15} =$	25	43	57	68	75
$s_{15} - s_{30} =$	46	56	65	72	78

При помощи этих выводов приведены к $\frac{15°}{4°}$ данные для уд. весов и числа наблюдателей *отдельно* интерполированы, чтобы получить средний вывод для $\frac{15°}{4°}$:

$p=$	5	10	15	20	25% NaCl
Кремерс	11353	10720	11104	11500	11908
Герлах	10354	10724	11105	11501	11913
Шмидт[1]	10356	10729	11112	11506	11919
Мариньяк	10353	10725	11108	11502	—
Томсен	10356	10736	11105	11501	11910
Николь	10354	10727	11109	11500	—
Бендер	10346	10723	11107	11498	11923
Среднее	10353	10726	11107	11501	11915
Парабола	*10352.8*	*10724.7*	*11107.3*	*11500.6*	*11904.6*
$\frac{ds}{dp}15^\circ=$	73.3	75.4	77.6	79.7	81.9

[1] Его определения (Pogg. Ann., *117*, 244, 1859), пропущенные мною в гл. II, относятся к температурам от 15 до 25°. Поправка на взвешивание в воздухе сделана; плотности отнесены к воде при той же температуре и самим автором сведены к $\frac{16^\circ}{16^\circ}$:

$p=$	4.833	8.693	14.801	17.828	21.378	25.389
$d\frac{16^\circ}{16^\circ}=$	1.03516	1.06380	1.11034	1.13400	1.16230	1.19605

Автор дает также поправку для приведения к другим температурам, но так как они у него в большинстве случаев были от 16 до 20°, то для приведения к 15° взяты мною вышенайденные числа, когда интерполирование дало уже уд. веса при кратных процентах. Для интерполирования Шмидт вывел параболу третьего порядка:

$$\frac{16^\circ}{16^\circ}(d-1)\,10000=72.56p+0.053319p^2+0.0050778p^3.$$

Она дает, например, для 10% 1.07360. Интерполируя прямо данные опыта, мы получили:

$p=$	5	10	15	20	25
$s\frac{16^\circ}{16^\circ}=$	1.03639	1.07364	1.11189	1.15126	1.19258

Эти числа затем отнесены сперва к воде при 4°, считая ее уд. вес = 10 000, а потом переведены к 15°, что и дано при своде. Точно так же *вновь перечислены* данные других наблюдателей. При этом нашлись кое-какие, однако не существенные, погрешности в расчетах гл. II. Например, числа Герлаха были (§ 23) мною исправлены на взвешивание в воздухе, а между тем сам Герлах эту поправку уже ввел. В числах Кремерса вкралась опечатка. На

Парабола найдена по данным от 0 до 20%. Уд. вес при 25%, как менее точно определенный, не был взят в расчет:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9991.6+71.17p+0.2140p^2. \qquad \text{NaCl}$$

Для 25% парабола дает 11904.6, что ниже среднего и ниже всех отдельных чисел, но разность не велика, а потому можно думать, что сюда парабола уже не применима, хотя совершенно отчетливо прилагается ко всем предшествующим концентрациям. Между 20 и 25% притом лежит тот раствор состава $NaCl10H^2O$ (=24.53%), который около —23° замерзает вполне, и можно думать, что это соединение ограничивает применимость двух парабол. Для него предшествующая парабола дает $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=11866.2$. У Томсена есть наблюдение именно для $NaCl10H^2O$, оно дает $\left(\frac{18^\circ}{18^\circ}=1.1872\right)$ для $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=11869$, что согласно с расчетом до предела погрешностей. Из данных для высших концентраций можно взять: 1) Кремерс $c=36.11$, $p=26.57\%$, $\frac{19.5^\circ}{4^\circ}=12014$, $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=12038$; 2) Шифф $p=26.46$, $d\frac{20^\circ}{20^\circ}=1.2021$, следовательно, $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=12024$; 3) Педж и Кейтлей $c=36,76$, $d\frac{15.6^\circ}{15.6^\circ}=1.20411$; а отсюда $p=26.88$; $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=12030$; 4) Андрее для насыщенного при 15° раствора дает $p=26.33$ и $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=12025$. Взяв из этих чисел общее среднее, получаем при $p=26.56$ $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=12029$, а по параболе 12032.2. Разность столь мала, и насыщенный раствор столь не далек от $NaCl10H^2O$ и от 25%, что без новых особо тщательных наблюдений должно признать найденную параболу приложимою до насыщенного раствора. То же должно заметить о слабейших растворах. Для $NaCl200H^2O$

стр. 81 [498 наст. изд., дано исправленное число] напечатано $c=34.00$, а следует 30.40, однако при расчете было взято верное число, а ныне число это не взято вовсе в расчет, потому что помещено в особой статье Кремерса не вместе с другими числами.

Таким образом, свод данных, здесь помещенных для уд. весов, независим от свода, сделанного в § 26.

или 1.60% известно: 1) Мариньяк $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=1.01057$; 2) Николь $\frac{20^\circ}{20^\circ}=1.01145$, а потому $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=1.01066$; 3) Томсен $d\frac{18^\circ}{18^\circ}=1.0118$, следовательно, $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=1.0109$, парабола дает 1.01060, что согласуется с двумя первыми определениями до тождества. На основании этого я считаю ныне (см. § 60) совершенно достаточным признать одну параболу для всех растворов поваренной соли и, следовательно:

$$s\frac{0^\circ}{4^\circ}=9999+75.40p+0.154p^2; \qquad \text{NaCl}$$

$$s\frac{30^\circ}{4^\circ}=9958+68.67p+0.244p^2. \qquad \text{NaCl}$$

Следовательно, вообще $s_t=C+Ap+Bp^2$, где C есть уд. вес воды при t; A и B особые функции температуры. Чтобы их определить не для столь узкого, как выше, предела, а до 100, куда достигают определения Кремерса,[1] Герлаха и Сорби, были взяты уд. веса при 100° для воды (9585) и для растворов, содержащих 10% (0° = 10768; 100° = 10281), 20% (0° = 11569, 100° = 11029) и 25% (0° = 11980, 100° = 11455), и по ним получена парабола:

$$s\frac{100^\circ}{4^\circ}=9585+65.7p+0.36p^2. \qquad \text{NaCl}$$

А потому A при 0° = 75.4, при 30° = 68.67, при 100° = 65.7; B при 0° = 0.154, при 30° = 0.244, при 100° = 0.36, следовательно, можно принять, взяв числа 15° за несомненные:

$$A=75-0.28t+0.0019t^2; \quad B=0.166+0.0034t-0.000015t^2.$$

Если сравнить степень согласия данных о расширении растворов спирта и соли, то окажется, что для этой последней степень точности во много раз менее, чем для спирта, а потому

[1] По таблице § 16 данных Кремерса об изменении уд. веса с температурою получены интерполированием значения $\frac{s_t}{s_0}$ для 10% и 20% = 0.9542 и 0.9526. Взято среднее из этих чисел и Герлаха, который дает $v=10467$ и 10482 или $\frac{s}{s_0}=0.9554$ и 0.9540. А для 25% взято среднее из Герлаха ($v=1.0488$) и Сорби (1.0430) (§ 18).

и выведенные формулы, относящиеся к другим, чем обыкновенные, температурам, должны быть считаемы только за приближенные до ± 20 в уд. весе (вода 10000). При таком состоянии наблюдений не должно делать выводов для иных температур, кроме обыкновенных, и если я коснулся здесь вопроса об уд. весе растворов NaCl при 100°, то лишь для того, чтобы пояснить над примером, почему в других случаях я избегаю рассмотрения подобных вопросов. Будущим исследованиям здесь обширное новое поле, обещающее много интереса.

§ **117.** Растворы *хлористого магния* $MgCl^2$ (Mg = 24) исследованы Кремерсом (Pogg. Ann., *104*, 133; *105*, 360, 1858). Он определял содержание соли по количеству хлора и, вероятно, имел отчасти основную соль (Pogg. Ann., *108*, 115, 1859), но ввести точную поправку в этом отношении нельзя, хотя Кремерс показал, что 100 г, определенных им, отвечали в действительности 103.9 соли, т. е., что количество $MgCl^2$, данное Кремерсом, надо умножить на 1.039. Эта поправка прямо введена при переводе *c* в *p*, но остается неизвестным, насколько изменится плотность при замене кислорода основной соли хлором. Поэтому в уд. весах здесь должно ждать особой погрешности. Если взять эквивалентные растворы NaHO и NaCl, то оказывается, что с заменою кислорода хлором уд. вес растворов уменьшается, но неизвестно — останется ли явление таким же для соединений магния и для основных солей:

$c =$	10.7	22.0	35.3	51.5 × 1.039
$s\,\frac{19.5°}{19.5°} =$	1.0826	1.1592	1.2588	1.3235
$p =$	10.00	18.60	28.25	34.86
$s\,\frac{19.5°}{4°} =$	1.0808	1.1573	1.2568	1.3213

Эти числа интерполированием дают:

$p =$	10	15	20	25	30	35% $MgCl^2$
$d\,\frac{19.5°}{4°} =$	10808	11253	11719	12206	12750	13228

А по ним узнаем содержание $MgCl^2$ в растворах, которых плотности даны Кремерсом при определении расширения. Числа, им данные, считая объем при 19.5° = 1:

$d\frac{19.5°}{19.5°}$	0°	40°	60°	80°	100°	$s\frac{19.5°}{4°}$
1.0658	v = 0.99658	1.00634	1.01468	1.02497	1.03689	1.0641
1.1195	572	631	1406	2323	3369	1.1177
1.1702	533	622	1343	2171	3096	1.1683
1.2366	505	608	1273	2011	2811	1.2346
1.3016	490	570	1212	1880	2590	1.2995

Этот ряд чисел показывает, что с возрастанием плотности и концентраций объемы при данной t уменьшаются, как у LiCl, а не увеличиваются, как у NaCl и др., следовательно, расширение здесь невелико. Из предшествующих чисел находим, ограничиваясь пределом 0—40°: [1]

	$\frac{0°}{4°}$	$\frac{20°}{4°}$	$\frac{40°}{4°}$	s_0-s_{15}	$\frac{ds}{dt}$ 15°	$s_{15}-s_{30}$
p = 8.0	s = 10678	10640	10574	26	—2.3	42
14.2	11225	11176	11107	35	—2.7	46
19.6	11738	11681	11611	42	—3.0	49
26.4	12408	12344	12272	47	—3.3	52
32.3	13062	12993	12919	51	—3.5	54

Из этой таблицы и данных об уд. весе получаем:

p =	5	10	15	20	25	30	35
$\frac{ds}{dt}$ 15° =	—2.0	—2.4	—2.7	—3.0	—3.2	—3.4	—3.6
$s_0 - s_{15}$ =	19	29	36	42	46	49	52
$s_{15} - s_{30}$ =	39	43	46	49	52	53	55
$s\frac{15°}{4°}$ =	10396	10820	11266	11733	12221	12765	13244

[1] Во-первых, потому, что мы уже убедились в прошлом параграфе в малой надежности определений, относящихся к высшим температурам; во-вторых, потому, что для цели нашего исследования необходимы лишь данные для обыкновенных температур.

В таком же виде даем вывод из следующих данных Герлаха (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 12 и 98):

$p =$	5	10	15	20	25	30% $MgCl^2$
$d\,\frac{15^\circ}{15^\circ} =$	1.04222	1.08592	1.13106	1.17800	1.22737	1.27937

Объемы						
	27.5°	1.00595	26.5°	1.00705	27°	1.00795
	44.5	1.0121	40.1	1.01155	38.8	1.0114
	60.5	1.0191	62.7	1.0205	71	1.0224
	65	1.0212	100	1.0357	71.3	1.02255
	66	1.0216			100	1.0325
	99.6	1.0401				

Отсюда выводится:

$p =$	5	10	15	20	25	30%
$\frac{ds}{dt}\,15^\circ =$	—1.6	—2.4	—2.8	—3.2	—3.5	—3.7
$s_0 - s_{15} =$	19	28	36	44	51	56
$s_{15} - s_{30} =$	38	44	48	52	55	56
$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10413	10850	11301	11770	12263	12783

Все уд. веса у Герлаха выше, чем у Кремерса, и для крепких растворов изменение уд. веса заметно более, чем у Кремерса, так что, вероятно, у обоих исследователей были растворы, довольно ясно различающиеся по составу. Достаточно предположить, что у Герлаха была чуть кислая или средняя соль, а у Кремерса основная, чтобы причина различий объяснилась. Далее мы пользуемся средним результатом их обоих.

Г. Шифф (Lieb. Ann., *107*, 293, 1858) ранее Герлаха публиковал ряд наблюдений над плотностью растворов, приготовленных им из кристаллической соли $MgCl^2 6H^2O$ ($= 46.80\%$ $MgCl^2$). Крепкий исходный (§ 22) раствор был утрачен, 10.268 г слабейшего дали 0.453 г $Mg^2P^2O^7$, следовательно, в растворе было 0.3877 г $MgCl^2 = 3.776\%$ $MgCl^2$ или 8.069 кристаллической соли, а Шифф принял 8.04, вероятно, по случайной погрешности расчета. А он влияет на состав всех остальных растворов, потому что они в 2,

3, 4, 6 и 9 раз более содержали соли. Приняв, однако, расчет правильным, имеем, по данным Шиффа:

	8.07	16.14	24.21	32.28	48.41	72.62%	кристаллической соли
$p=$	3.78	7.55	11.33	15.10	22.66	33.98%	$MgCl^2$
$d\,\frac{24^\circ}{24^\circ}=$	1.0268	1.0551	1.0843	1.1141	1.1756	1.2784	

Интерполируя эти плотности и исправив их затем по отношению к взвешиванию в воздухе и к воде при 4°, введя поправку на температуру раствора, получаем:

$p=$	5	10	15	20	25	30	35%	
$\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	1.0351	1.0728	1.1126	1.1530	1.1961	1.2403	1.2871	Шифф
$\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	1.0419	1.0863	1.1318	1.1794	—	—	—	Удеманс

В последней строке даны числа Удеманса, которые мы тотчас рассмотрим, но предварительно заметим относительно чисел Шиффа, что они настолько малы, сравнительно с Герлахом, Удемансом и даже Кремерсом, что их нельзя взять в расчет.

Удеманс младший (Fresenius Zs. anal. Ch., *7*, 420, 1868) дал следующие данные, выразив состав содержанием кристаллической соли (46.8% $MgCl^2$), а уд. вес отнес к 4° и к пустоте:

0%	$s\,\frac{14^\circ}{4^\circ}=0.9993$	20%	$s=1.0807$	40%	$s=1.1673$
5	1.0194	25	1.1018	45	1.1901
10	1.0395	30	1.1232	48	1.2042
15	1.0599	35	1.1451		

По содержанию водной соли было разочтено содержание $MgCl^2$, потом интерполированием найдены уд. веса $\frac{14^\circ}{4^\circ}$ чрез 5%, и полученный результат внесен в предшествующее сопоставление, приведя к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$. Числа Удеманса более чем Герлаха. Таким образом, выходит, что числа Шиффа чересчур ниже всех, затем Кремерса

ниже других, затем следуют числа Герлаха и Удеманса. Конечно, у всех были под руками разные растворы[1] и среднее мало надежно, но все же вероятнее каждого отдельного наблюдения:

$\cdot$% $MgCl^2$ $p=$	5	10	15	20	25	30%
Среднее $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10409	10844	11295	11766	12242	12774
Парабола	10408	10842	11295	11767	12257	12766
$\frac{ds}{dp}15^\circ=$	85.0	88.7	92.5	96.2	99.9	103.6
$\frac{ds}{dt}15^\circ=$	—1.8	—2.4	—2.7	—3.1	—3.3	—3.5

Одной параболы оказывается достаточно:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9992+81.31p+0{,}372p^2. \qquad MgCl^2$$

У Оствальда (J. pr. Ch., *16*, 385, 1877) есть наблюдение при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ для раствора, содержащего 2.37% $MgCl^2$ $\frac{1}{d}=0.980499$, следовательно, $d\frac{20^\circ}{20^\circ}=1.01987$, $s\frac{20^\circ}{4^\circ}=1.01810$, $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=10189$, а по параболе 10 187, а потому можно считать, что наблюдения Оствальда согласуются со средним выводом.

§ 118. Для *хлористого* алюминия $AlCl^3$ мне известны лишь наблюдения Герлаха (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 16 и 103) над плотностию и расширением. Раствор получен из осажденной водной окиси при действии раствора HCl, а потому едва ли представлял среднюю, в химическом смысле, соль:

% $AlCl^3$	$d\frac{15^\circ}{15^\circ}$	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Парабола	% $AlCl^3$	$d\frac{15^\circ}{15^\circ}$	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Парабола
3.83	1.02754	10267	10263	22.98	1.17889	11779	11788
7.66	1.05545	10546	10544	26.81	1.21277	12117	12128
11.49	1.08479	10839	10838	30.64	1.24809	12470	12479
15.32	1.11501	11141	11143	34.47	1.28505	12840	12842
19.15	1.14651	11455	11460	38.30	1.32412	13230	13216

---

[1] Основные или кислые, вероятность последнего при кристаллизации из кислой жидкости очень велика.

Для двух растворов определено расширение, принимая объем при $0^\circ = 1$.

1) 19.15% $24^\circ = 1.00535$; $27^\circ = 1.0059$; $30.6^\circ = 1.0075$; $47^\circ = 1.0136$; $66.5^\circ = 1.02188$; $100^\circ = 1.0369$, откуда $s_0 - s_{15} = 38$; $s_{15} - s_{30} = 45$; $\frac{ds}{dt}\,15^\circ = -2.8$.

2) 38.30% $19^\circ = 1.00525$; $34.8^\circ = 1.01052$; $60^\circ = 1.0193$; $99.6^\circ = 1.03328$; откуда нельзя извлечь сколько-либо вероятных чисел, потому что неправильности наблюдения очевидны.

Уд. веса удовлетворяют параболе:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 69.11p + 0.3934p^2. \qquad AlCl^3$$

Так как способ приготовления растворов внушает некоторое сомнение, то к числам, относящимся до хлористого алюминия, нельзя относиться с доверием. А так как соли глинозема в растворе, несомненно, могут разлагаться, освобождая кислоту, то весьма возможно, что при новом исследовании растворов этого ряда получится совершенно иной вывод.

§ **119.** Для растворов *хлористого калия* KCl Кремерс (Pogg. Ann., *95*, 100, 1855; *100*, 394, 1857; *114*, 41, 1861) определил плотности в воздухе и расширения, выражая состав концентрацией, т. е. весом c соли на 100 [г] воды. Сперва даем наблюдения плотностей:

$c =$	6.36	12.70	19.43	27.08	33.57
$d\,\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} =$	1.0382	1.0733	1.1075	1.1436	1.1720
$p =$	5.98	11.27	16.28	21.30	25.13% KCl

Затем приведем данные для расширения (v при $19.5^\circ = 1$), введя уд. веса на основании приведенных наблюдений:

c	10°	40°	60°	80°	100°	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{30}$	p
5.2	$v =$ 0.99803	1.00678	1.01604	1.02755	1.04144	22	40	5.0%
11.2	757	729	1661	2789	4113	35	49	10.1
16.8	—	766	1693	2791	4070	—	—	14.4
17 9	717	768	1695	2784	4051	44	55	15.2
22.5	703	783	1711	2789	4008	43	62	18.4
23.2	700	791	1720	2797	—	45	60	18.8
33.4	—	816	—	—	3916	—	—	25.0
33.7	684	818	1730	2767	3929	53	64	25.2

Сверх того Кремерс дает, что растворы 1.1427 и 1.0767 при 19.5° и при объеме, тогда равном 1 объему, при 0°, имеют объем =0,99396 и 0.99531, а это показывает, что при p=21.2 и 11.8% KCl величина $s_0 - s_{15} = 45$ и 38. Из этих наблюдений интерполируя вычисляем:

$p=$	5	10	15	20	25% KCl
$s\ \frac{19.5°}{4°}=$	1.0301	1.0629	1.0971	1.1323	1.1687
$s\ \frac{15°}{4°}=$	10311	10642	10987	11340	11705
$\frac{ds}{dt}\ 15°=$	−2.1	−2.8	−3.3	−3.6	−3.9
$s_0 - s_{15}=$	22	35	42	47	52
$s_{15} - s_{30}=$	40	48	56	62	65

Герлах (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 10 и 94) дает плотности d и расширения v, считая объем при 0°=1:

$p=$	5	10	15	20% KCl
$d\ \frac{15°}{15°}=$	1.03250	1.06580	1.10036	1.13608
$s\ \frac{15°}{4°}=$	10316	10649	10994	11351

$p=10\%$. Объемы: 14.3°=1.00325; 26.4°=1.00685; 47.5°= =1.0151; 73°=1.0289; 75.5°=1.03015; 76.3°=1.03065; 99.9°= =1.04475.

Отсюда $s_0 - s_{15} = 37$; $s_{15} - s_{30} = 49$.

$p=20\%$. Объемы: 21.2°=1.00795; 44.5°=1.0176; 51.5°= =1.0203; 79.4°=1.0357; 80.4°=1.03005; 100°=1.04695.

Отсюда выводим: $s_0 - s_{15} = 62$, $s_{15} - s_{30} = 65$. Следовательно, числа Герлаха близки к Кремерсовым, но и уд. веса и расширения немного больше.

Сорби (Phil. Mag., *18*, 81, 1859) определил (при 0° $v=1$) расширение для 10% и для 25% и для последнего раствора дал уд. вес 0°=1.1745, что дает 25% s 15°=11689 — число, близкое к Кремерсу. Для этого раствора Сорби принял: $v=0.9997+$

$+0.000326t+0.00000141t^2$, следовательно, если при 0° $s=11745$, то при 15°=11689, при 30°=11621, $s_0-s_{15}=56$, $s_{15}-s_{30}=68$; $\frac{ds}{dt}$ 15° = — 4.1. Эти числа немного выше, чем у Кремерса. Для 10% Сорби не дал уд. веса, а потому примем среднее по Кремерсу и Герлаху, $\frac{0°}{4°}=10682$, а объемы по Сорби: $v=0.9991+$ $+0.000215t+0.00000251t^2$, что дает $s_0-s_{15}=30$ и $s_{15}-s_{30}=52$; $\frac{ds}{dt}$ 15° = —2.7.

Взяв для изменений уд. веса[1] среднее из данных Кремерса, Герлаха и Сорби и прорегулировав его, имеем:

$p=$	0	5	10	15	20	25% KCl
$\frac{ds}{dp}$ 15° =	—1.5	—2.1	—2.8	—3.4	—3.8	—4.0
$s_0-s_{15}=$	7	22	34	43	50	55
$s_{15}-s_{30}=$	34	41	51	58	63	66

Г. Шифф (Lieb. Ann., *107*, 293, 1858) дал:

$p=$	2.75	5.50	8.25	11.00	16.50	24.75
$d\frac{17.5°}{17.5°}=$	1.0170	1.0360	1.0529	1.0730	1.1115	1.1729

Сделав сличимыми во всех отношениях эти данные с другими, результат исправления и интерполяции внесен в таблицу, далее помещаемую и заключающую сличимые выводы из всех других систематических наблюдений, которые мы теперь перечислим:

[1] Для расширения раствора KCl мне известны еще данные Николя (Phil. Mag., Aug., 129, 1883):

$n=$	$s\frac{20°}{20°}=$	$s\frac{40°}{40°}=$
1	1.02561	1.02507
2	1.04961	1.04864
5	1.11445	1.11278

Но для вывода сведений о расширении около 15° эти данные неприменимы.

Кольрауш и Гротриан (Pogg. Ann., *154*, 215, 1875):

$p=$	4.94	9.93	15.91	20.95% KCl
$s\,\frac{t^\circ}{4^\circ}=$	1.0303	1.0636	1.1042	1.1409
$t=$	18.5°	17.1°	18.0°	17.1°

Бендер (§ 6) состав выразил чрез q', которое перечислено здесь в p (§ 14):

$q=1,\ p=7.14\%$	$q=2,\ p=13.69\%$	$q=3,\ p=19.75\%$
$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ}=1.0444$	1.0887	1.1317

Николь (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, *82*, 823, 1881, Phil. Mag., Aug. 122, 1883):

$p=$	7.44	14.93	19.5%
$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ}=$	1.04914	1.09954	1.13225

$n=$	0.5	1	2	4	5 KCl + 100 H^2O
$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ}=$	1.01310	1.02568	1.04959	1.09415	1.11445
$p=$	2.03	3.97	7.64	14.20	17.15

Томсен (Thermochemische Untersuchungen, Bd. I, 1882, стр. 48):

KCl	+15	30	50	100	200 H^2O
$d\,\frac{18^\circ}{18^\circ}=$	1.1468	1.0800	1.0496	1.0258	1.0136
$p=$	21.63	12.14	7.64	3.97	2.03

Ввиду многих довольно согласных систематических определений, я не считаю здесь надобным останавливаться над отрывочными данными многих исследователей (Ф. Ф. Бейльштейна, Оствальда, Фавра и Вальсона и других), а только коснусь определе-

ний Педжа и Кейтлея, сводя к среднему результату выводы из отдельных показаний:

	$p=$	5	10	15	20	25% KCl	
Кремерс	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10311	10642	10987	11340	11705	
Герлах		10316	10649	10994	11351	—	
Шифф		10312	10653	11003	11366	11741	
Кольрауш и Гротриан		10314	10647	10991	11346	—	
Бендер		10306	10634	10978	11337	11689	(Сорби)
Николь		10318	10655	11001	11354	—	
Томсен		10316	10651	10995	11349	11721	(Педж и Кейтлей)
Среднее		10313	10647	10993	11349	11714	
Парабола		*10314*	*10647*	*10992*	*11348*	*11715*	
	$\frac{ds}{dp}\,15^\circ=$	65.6	67.8	70.1	72.3	74.6	

Для 25% взято данное Педжа и Кейтлея (§ 25), которые наблюдали, что для $c=32.88$ и 33.06, т. е. для $p=24.74$ и 24.84%, плотность $\frac{15.6^\circ}{15.6^\circ}=1.17158$ и 1.17182, а потому $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=1.1706$ при $p=24.79\%$ и хотя при 15° насыщенный раствор не достигает 25%, но несомненно, что пересыщенные (хотя бы и временно) растворы не выделяются такими свойствами, как плотность, упругость пара и т. п., от ненасыщенных, а потому эксполяция возможна, и для нее я принял $\frac{ds}{dp}$ при $25\%=74$, что и дает при 25% $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=11721$.

Совокупность средних данных совершенно выразима одною параболою:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9992+63.29p+0.2260p^2. \qquad \text{KCl}$$

Производная $\frac{ds}{dp}$ при 0% или A для $KCl=63.29$ менее, чем для $NaCl=71.17$, но вторая производная, или B, более: для $KCl=0.226$, для $NaCl=0.214$. Первое зависит явно от того, что KCl, как и вообще соединения калия, легче NaCl и соответственных соединений натрия. Так, плотность NaCl более 2, а KCl

менее, а именно около 1.9. Если умножить $\frac{ds}{dp}$ при 0% для NaCl на частичный вес, то получится 4164 — число, меньшее чем для $KCl = 4715$; это значит, что эквивалентные слабые растворы KCl тяжелее таких же растворов NaCl. Отношение аналогов много бы выиграло в ясности, если бы известны были уд. веса растворов хлористого рубидия и цезия. Сведения о некоторых солях этих металлов мы встретим далее, но изучение растворов (RbCl и CsCl) хлористых металлов желательно особенно потому, что для многих установлены уд. веса с большою степенью строгости. Отношение аналогов может лучше всего выясняться сличением растворов $CaCl^2$, $SrCl^2$ и $BaCl^2$, к которым мы теперь и перейдем.

§ **120.** *Растворы хлористого кальция* представляют по Кремерсу (Pogg. Ann., *99*, 25, 1856; *105*, 360, 1858) следующие плотности и расширения, считая плотность воды и объем при $19.5° = 1$:

$c =$	6.97	12.58	23.33	36.33	50.67	62.90
$d\,\frac{19.5°}{19.5°} =$	1.0545	1.0954	1.1681	1.2469	1.3234	1.3806
$p =$	6.52	11.17	18.92	26.65	33.62	38.61

$\frac{19.5°}{19.5°}$	0°	40°	60°	80°	100°	p
$d = 1.0852$	$v = 0.99541$	1.00718	1.01615	1.02682	1.03911	10.1
1.1652	375	791	1672	2670	3772	18.6
1.2447	260	839	1728	2691	3710	26.4
1.3094	179	894	1801	2755	3758	32.5
1.3760	—	949	1887	2853	3850	38.2

Отсюда после таких же расчетов, какие многократно делались ранее, получаем по Кремерсу:

$p =$	5	10	15	20	25	30	35%
$s\,\frac{19.5°}{19.5°} =$	1.0411	1.0846	1.1305	1.1790	1.2298	1.2832	1.3389
$s_0 - s_{15} =$	24	37	47	57	68	78	88
$s_{15} - s_{30} =$	43	50	57	65	72	80	88 [1]

[1] Изменение уд. веса с температурою для растворов $CaCl^2$ возрастает почти строго пропорционально процентному содержанию $CaCl^2$, а для раствора, близкого к насыщенному, становится при всех температурах почти одинаковым, т. е. тогда $S_t = S_0 - Kt$. Наблюдения Герлаха менее стройны.

Герлах (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 13, 99) дает следующие определения плотностей, которые все выше Кремерса:

$p=$	5	10	15	20	25	30	35% $CaCl^2$
$\frac{15°}{15°}=$	1.04259	1.08695	1.13360	1.18222	1.23365	1.28789	1.34430

По интерполяции для 40% Герлах дает $d=1.4033$.

Расширение определено Герлахом несколько раз, и средний результат им самим дан по интерполяции, считая объем при $0°=1$. Рассчитываем оттуда s_0-s_{15} и $s_{15}-s_{30}$.

$CaCl^2$	$t=15°$	30°	60°	80°	100°	s_0-s_{15}	$s_{15}-s_{30}$
$p=10\%$	1.0022	1.0075	1.0205	1.0314	1.0429	31	50
20	1.0043	1.0096	1.0305	1.0339	1.0432	51	62
30	1.0052	1.0114	1.0252	1.0348	1.0447	67	79
40	1.0065	1.0136	1.0280	1.0377	1.0472	92	97

Регулированные средние значения s_0-s_{15} и $s_{15}-s_{30}$ даны при своде всех данных.

Г. Шифф (Lieb. Ann., *107*, 293, 1858) дает:

% $CaCl^26H^2O=$	80.70	53.80	35.88	26.90	17.94	8.97
$\frac{18.3°}{18.3°}=$	1.3950	1.2455	1.1569	1.1155	1.0738	1.0368
% $CaCl^2$, $p=$	40.90	27.27	18.19	13.63	9.09	4.55

Фавр и Вальсон (C.r., *79*, 968, 1036, 1874) выражают концентрации числом N граммовых эквивалентов кристаллической соли $CaCl^26H^2O$, весящих 109.5 г на 1000 г воды, и показывают, что эта соль имеет уд. вес 1.697, а безводная 2.127. Приводим % $CaCl^2=p$ и уд. вес $\frac{15°}{4°}$, исправив на взвешивание в воздухе:

N	$\frac{24.3°}{24.3°}$	p	N	$\frac{24.3°}{24.3°}$	p	N	$\frac{24.3°}{24.3°}$	p
1	1.041	5.02	5	1.157	17.93	9	1.229	25.16
2	1.076	9.11	6	1.179	20.08	10	1.242	26.49
3	1.106	12.54	7	1.198	21.96	11	1.255	27.69
4	1.133	15.43	8	2.214	23.65			

Приведя все данные к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ и интерполируя, получаем:

$\% \; CaCl^2 =$	5	10	15	20	25	30	35	40
Кремерс	10405	10841	11302	11789	12299	12834	13393	14002
Герлах	10417	10860	11326	11812	12326	12868	13431	14021
Шифф	10399	10814	11272	11735	12223	12736	13269	13838
Фавр	10400	10833	11294	11769	12281	12804	—	—
Среднее	*10407*	*10841*	*11303*	*11789*	*12294*	*12827*	*13386*	*13984*
Парабола	10405	10842	11303	11787	12296	12828	13383	13963
$\frac{ds}{dp} =$	85.0	89.8	94.5	99.3	104.0	108.8	113.6	118.3
$\frac{ds}{dt} =$	−2.2	−2.8	−3.4	−4.0	−4.6	−5.2	−5.7	−6.3[1]
$s_0 - s_{15} =$	23	34	46	56	66	75	85	94
$s_{15} - s_{30} =$	43	50	57	64	72	80	87	95

Данные Кремерса настолько стройнее остальных, что при выводе среднего я им придал двойной вес противу Герлаха, а данным Шиффа и Фавра—половинный вес противу Герлаха. Полученные средние удовлетворяют и здесь, несмотря на значительную растворимость, одной параболе:

$$s \frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 80.24p + 0.4760p^2. \qquad CaCl^2$$

Сравнительно с KCl оба коэффициента A и B при p и p^2 вышли бо́льшими, а сравнительно с $MgCl^2$ коэффициент A менее (у $MgCl^2 = 81.3$), B более ($MgCl^2 = 0.37$), совершенно так, как

[1] При печатании этой главы мне стали известны новые определения Мак-Грегора (§ 145) для слабых растворов $CaCl^2$:

$p =$	0.191	0.381	0.570	0.759	0.947	1.320
$d \frac{9.5^\circ}{9.5^\circ} =$	1.00168	1.00317	1.00465	1.00615	1.00765	1.01050

Поэтому для $p = 1.32$ при $\frac{9.5^\circ}{4^\circ}$ $s = 1.01027$. Для воды уд. вес от 9.5° до 15° изменяется на −6.2, для раствора, содержащего 5%, на 9.0, а потому для $p = 1.32$ изменение $= -6.9$, следовательно, по наблюдению $s \frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.00958$, а по параболе 10098.

KCl ($A=63.3$, $B=0.23$) относится к NaCl ($A=71.2$, $B=0.21$), вероятно, потому, что Ca : K = Mg : Na, или Ca : Mg = K : Na, что и выражается в атомных весах и периодическою системою элементов. Но есть и большая разность: производная $\frac{ds}{dp}$ у NaCl более, чем у KCl, — от воды до насыщения, а у $MgCl^2$ более, чем у $CaCl^2$, только около воды, т. е. при слабых растворах, а при крепких обратно, например при 30% для $MgCl^2$ $\frac{ds}{dp}=103.6$, для $CaCl^2=108.8$; производные обеих солей, а следовательно, и уд. веса их растворов (потому что параболическое постоянное одно и то же) приравниваются около 5%, для KCl и NaCl этого нет.

Считаю не излишним обратить внимание на то, что для кристаллической соли $CaCl^2+6H^2O$ ($p=50.69$), экспполируя параболу, получается уд. вес 1.528, а по Фавру и Вальсону ее плотность в твердом виде 1.697. Показания других исследователей близки к этому. Копп (Lieb. Ann., *93*, 129, 1855) дает для твердой соли при 10° плотность 1.612, объем, если при 0° = 1, при 10° = 1.0029, при 29° он = 1.020, следовательно, тогда твердая соль имеет плотность 1.585. Расплавляясь при этой температуре, соль дает объем 1.118, следовательно, плотность ее 1.447. Эта плотность уже меньше вычисляемой (но и температура выше), что показывает, быть может, приложимость вычисленной параболы до $CaCl^26H^2O$. Для $p=100$ или для $CaCl^2$ парабола даст плотность 2.278, а Фавр и Вальсон дают 2.127, Шрёдер 2.216, что недалеко от расчета по параболе. Поэтому можно допустить, что одна и та же парабола приложима для всяких растворов $CaCl^2$ в воде. Между тем эти тела взаимно соединяются в кристаллическое, легкоплавкое, определенное соединение. Это дало бы повод думать, что не всякие определенные соединения составляют грани различных парабол, если бы не было здесь лишь одного грубого приближения. В действительности, если еще возможно допустить приложимость найденной параболы до $CaCl^26H^2O$, то должно ждать именно здесь грань приложимости. Для $p=100$ парабола дает число большее, чем опыт для $CaCl^2$. Параболический вывод отно-

сится к жидкому состоянию, а наблюдаемый уд. вес $CaCl^2$ к твердому и при переходе в жидкое состояние уд. вес должен убавиться, т. е. еще более удалиться от параболического расчета. Этим соображением устраняется вышеуказанный повод к сомнению в том, что определенные соединения стоят на грани парабол. Но полное решение вопроса может быть здесь легко достигнуто новыми, по возможности точнейшими, определениями уд. веса крепких растворов $CaCl^2$ при температурах высших, чем 29°. Так, при 80° можно получить растворы, содержащие 60% соли. Если справедливо, что определенные соединения составляют грани парабол, то около 50.69% должна лежать грань двух парабол, именно потому, что $CaCl^2 6H^2O$ есть несомненное определенное соединение, и его содержание в растворах едва ли подлежит сомнению, хотя весьма вероятно, что расплавленное вещество $CaCl^2 6H^2O$ содержит уже значительно разложенное соединение. Если сюда присоединить еще проверку и расширение наблюдений Гутри (Phil. Mag., 1875 и 1876) над двумя (36.45% при —37° и 28% при —27.5°, т. е. около 10 и $16H^2O$) криогидратами хлористого кальция, то станет очевидным, что правильная постановка вопроса возможна лишь при новых наблюдениях, направленных в сторону определения влияния температуры на изменение уд. веса. В серной кислоте определенные соединения показаны изменениями уд. весов резко, в спирте очень слабо, но для него есть многие точные и проверяющие определения во всей шкале растворимости. Для растворов $CaCl^2$ нельзя ждать резкости, свойственной серной кислоте, а точных и согласных определений нет. Так, для 35% уд. вес дают от 13 269 до 13 431, разность (162) в сотню раз превосходит возможную погрешность для спиртовых растворов. А потому без ряда новых определений значительной точности, нельзя здесь и ждать определенности суждения, подобной той, которой мы достигали в растворах спирта. Средний вывод представляет лишь немногим бо́льшую достоверность, чем отдельные определения, но их погрешностей устранить не может, и притом средний вывод для слабых растворов много точнее, чем для крепких, и здесь в них большой интерес.

Сравнительное изучение растворов $MgCl^2$ и $CaCl^2$ представляет еще тот большой интерес, что обе соли неодинаково разлагаемы водою, и в слабых растворах $MgCl^2$ должно ждать присутствия бо́льшего числа свободных частиц HCl, чем в таких же растворах $CaCl^2$. Изучая смеси растворов обеих солей с соляною кислотою, быть может, можно будет найти объяснение вышеуказанного приравнивания производных $\frac{ds}{dp}$. Если раствор кислоты смешивается с раствором основания и соль происходит, то существует расширение (§ 7), т. е. уменьшение уд. веса, следовательно, чем более разложение водою соли наступит, тем бо́льшую должно иметь плотность [56]. Так и выходит: соль магния в слабых растворах плотнее соли кальция. При уменьшении массы воды число свободных частиц кислоты и основания уменьшается и выступает влияние частичного веса и свойства солей, а потому тогда растворы $MgCl^2$ становятся сравнительно (при одинаковых p) с $CaCl^2$ более легкими.

Эти немногие соображения, выраженные лишь в виде намеков, показывают, какую сложность отношений предстоит уяснить дальнейшими исследованиями. Решаясь не избегать указаний и намеков, я имею в виду, во-первых, облегчить будущим исследователям путь изыскания, а во-вторых, так сказать, оправдать себя, так как одному не осилить предстоящей работы, а все, что можно сделать, — следует расчистить путь для других и разные стороны, часто упускаемые, по возможности не упустить из вида. Когда KCl или NaCl растворяются в воде, — многие стороны дела остаются теми же, как при растворении $MgCl^2$ или $CaCl^2$, но иные становятся другими. Сравнение возможно, и при нем общее выступать должно, но частность, особенность, даже и индивидуальность забыть все-таки не должно. Лишь от сочетания общего начала с особенностями индивидуальности можно ждать понимания, так называемой, мертвой природы, как это давно уже ясно для организованной и как всякому понятно в отношении к людским делам, где общие начала человечности, народности, государственности, семейности и т. п. сочетаются во всем с ин-

дивидуальностями пола, возраста, темперамента, силы, здоровья, образования и даже просто минутного настроения. Мертвое не так мертвенно, как первичная и классически гордая мысль заставляет людей по преданию признавать. Движение везде и все проникает, а с ними и общее и индивидуальное. Естествознание текущего столетия все проникнуто этим основным началом. Разбирая частность растворов и индивидуальность хлористого кальция, — забыть этого не следует, а напротив, этим должно воспользоваться для того, чтобы, исходя из индивидуального и частного, понемногу проникать в область общего. Разработка его самого, одного, невозможна. Тщетность доказана историею философского мышления. Одна же индивидуальность понимания и обладания не дает, хотя знание увеличивает. Познание, даже обширное, не составляет жизненного начала наук, а лишь их материал. Их дух оживотворяется постижением общего. Меня не оставляет эта мысль, когда я вхожу в подробности, касающиеся растворов отдельных веществ, но я не льщусь порывами дойти до общего, а только стараюсь в подробностях не скрыть, не затереть, а указать, где можно, на сходство общего, перепутанного с частным.

§ 121. Для *хлористого стронция* Кремерс (§ 120) дает:

$c =$	9.81	20.12	30.57	41.04	51.69
$d\,\frac{19.5°}{19.5°} =$	1.0823	1.1632	1.2401	1.3114	1.3816
$p =$	8.93	16.75	23.42	29.10	34.08

$\frac{19.5°}{19.5°}$	0°	40°	60°	80°	100°	p
$d =$ 1.1046	$v =$ 0.99549	1.00733	1.01655	1.02759	1.04032	11.3
1.2059	377	807	1728	2773	3943	20.6
1.3014	284	850	1767	2771	3873	28.4
1.3823	—	875	1798	2790	3850	34.1

Отсюда находим по способам, описанным ранее:

% $SrCl^2 =$	5	10	15	20	25	30	35
$s_0 - s_{15} =$	21	33	45	55	65	73	81
$s_{15} - s_{30} =$	41	49	57	65	72	79	86
$\frac{ds}{dt}\,15° =$	−2.1	−2.7	−3.4	−4.0	−4.6	−5.1	−5.6

Здесь, как для $CaCl^2$, с возрастанием p возрастание $\frac{ds}{dt}$ почти прямолинейно или выражается очень плоскою параболою. Но изменение плотности с температурою и по величине своей почти таково же, как для растворов $CaCl^2$ равного процентного содержания. Впоследствии, мне кажется, сравнительно легко будет найти общую законность влияния температуры на плотность растворов, и если я ограничиваюсь теперь лишь поверхностными заметками, касающимися этого интереснейшего предмета, то лишь потому, что не желаю усложнять и без того сложную задачу своего исследования, имеющего предметом изменение плотности растворов с переменою состава.

Герлах (§ 120) дает плотности d при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$:

$p=$	5	10	15	20	25	30%
$d\,\frac{15^\circ}{15^\circ}=$	1.04533	1.09287	1.14387	1.19890	1.25806	1.32199

Фавр и Вальсон (§ 120) выразили состав числом N граммовых эквивалентов (считают = 133.5 г) кристаллической соли $SrCl^2 6H^2O$ на 1000 г воды, а мы вычисляем $p=\%$ $SrCl^2$:

N	$\frac{24.7^\circ}{24.7^\circ}$	p	N	$\frac{24.7^\circ}{24.7^\circ}$	p	N	$\frac{24.7^\circ}{24.7^\circ}$	p
0	1.000	0	4	1.207	20.7	8	1.330	30.8
1	1.063	7.0	5	1.243	23.8	9	1.354	32.5
2	1.118	12.6	6	1.275	26.5	10	1.376	34.0
3	1.166	17.0	7	1.304	27.3	11	1.396	35.4

Для кристаллической соли они дают плотность 1.932, для безводной 3.035.

Кольрауш и Гротриан (§ 119) определили:

$p=$	4.68	9.97	15.00	22.14% $SrCl^2$
$s\,\frac{t^\circ}{4^\circ}=$	1.0413	1.0928	1.1452	1.2276
$t=$	18.2°	18.5°	19.2°	17.7°

Сделав во всех отношениях сличимыми показания исследователей и отдельно интерполируя их числа, получаем для $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (в пустоте) следующие уд. веса:

$p=$	5	10	15	20	25	30
Кремерс	1.0429	1.0912	1.1426	1.1980	1.2561	1.3269
Герлах	1.0444	1.0919	1.1429	1.1979	1.2570	1.3208
Фавр и Вальсон	1.0436	1.0918	1.1420	1.1983	1.2555	1.3208
Кольрауш и Гротриан	1.0448	1.0942	1.1467	1.2044	1.2639	—
Среднее $\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10439	10923	11435	11996	12581	13228
Парабола	10438	10921	11440	11997	12590	13219
$\frac{ds}{dp}\,15^\circ=$	92.9	100.2	107.6	114.9	122.2	129.6

Средние уд. веса в той степени погрешности, какая им свойственна, выражаются одною параболою

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9992+85.57p+0.733p^2. \qquad SrCl^2$$

И здесь разноречие исследователей так велико, что и вывод должен содержать погрешность не менее ± 20. Такая погрешность в сущности невелика, потому что отвечает примерно 0.2%, но она имеет значение для установки параболических коэффициентов (§ 86), потому что их величина пропорциональна погрешности уд. весов. Принимая это во внимание, все же очевидно, что A и B парабол возрастает очень ясно при переходе от $CaCl^2$ к $SrCl^2$; особенно же важно нарастание коэффициента B при p^2.

§ **122.** Для растворов *хлористого бария* Кремерс определил (Pogg. Ann., *99*, 25, 1856, и *100*, 394, 1857):

$c=$	8.88	18.24	27.53	35.44	
$d\,\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=$	1.0760	1.1521	1.2245	1.2837	
$p=$	8.16	15.43	21.59	26.17%	$BaCl^2$

c	0°	40°	60°	80°	100°	p
11.7	v = 0.99597	1.00715	1.01647	1.02777	1.04098	10.5
24.2	423	797	1732	2823	4069	19.5
35.3	—	847	1793	2853	4043	26.1

Герлах (§ 120) определил плотности и расширения:

$p=$	5	10	15	20	25% $BaCl^2$
$d\frac{15^\circ}{15^\circ}=$	1.04584	1.09508	1.14846	1.20611	1.27017

Для расширения 10%-го раствора получено: 0° = 1, 18.5° = = 1.0037, 27.5° = 1.0066, 50.5° = 1.0158, 100° = 1.0443.

Для 20%-го раствора: 0° = 1, 50.25° = 1.0205, 51.25° = 1.02082, 100° = 1.0472, что отвечает: $S_t = S_0\,(1 - 0.000345t - 0.00000105t^2)$.

Средние значения $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$, вычисленные по данным Кремерса и Герлаха, дали после регулирования вывод, приведенный далее при сводке вместе с уд. весами.

Г. Шифф (§ 120) выразил состав содержанием кристаллизованной соли $BaCl^2 2H^2O$:

% $BaCl^2 2H^2O$ =	31.53	21.02	14.01	10.51	7.00	3.50
$d\frac{21.5^\circ}{21.5^\circ}=$	1.2878	1.1770	1.1123	1.0816	1.0531	1.0261

Кольрауш и Гротриан (§ 119) определили:

$p=$	5.25	9.91	15.08	23.56% $BaCl^2$
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}=$	1.0473	1.0934	1.1488	1.2511
$t=$	15.8°	16.7°	16.5°	15.7°

Бендер (§ 119) состав выражает чрез q' (§ 14):

$q'=$	0.5	1	1.5
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	1.0895	1.1780	1.2647
$p=$	9.54	17.65	24.66% $BaCl^2$

Отсюда, исправив и интерполируя, получаем $\frac{15^\circ}{4^\circ}$:

% $BaCl^2$	$p=$	5	10	15	20	25
Кремерс	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	1.0443	1.0938	1.1475	1.2056	1.2679
Герлах		1.0450	1.0942	1.1475	1.2051	1.2691
Шифф		1.0436	1.0920	1.1445	1.2012	1.2621
Кольрауш и Гротриан		1.0450	1.0948	1.1488	1.2069	1.2691
Бендер		1.0449	1.0944	1.1477	1.2049	1.2658
Среднее		1.0446	1.0938	1.1472	1.2047	1.2668
Парабола		1.0445	1.0939	1.1473	1.2048	1.2664
	$\frac{ds}{dp}15^\circ=$	94.7	102.8	110.9	119.1	127.2
	$s_0-s_{15}=$	18	30	42	53	65
	$s_{15}-s_{30}=$	42	49	57	65	73
	$\frac{ds}{dt}15^\circ=$	—2.0	—2.6	—3.3	—3.9	—4.6

Средний уд. вес выражается одною параболою:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9992+86.56p+0.813p^2. \qquad BaCl^2$$

Согласие этой параболы с данными более, чем для $CaCl^2$ или $SrCl^2$, но здесь и наблюдения отдельных исследователей между собою различаются менее, чем для названных солей, так что становится очевидным, что согласие наблюдений влечет за собою согласие расчета со средним выводом. А это укрепляет убеждение в точности гипотезы о прямолинейности $\frac{ds}{dp}$.

Парабола $BaCl^2$ более близка к $SrCl^2$, чем $SrCl^2$ к $CaCl^2$, подобно тому, как это мы видели для растворов HJ и HBr сравнительно с HCl (§ 102). Это выражено в том, что при переходе от $SrCl^2$ к $BaCl^2$ оба коэффициента A и B при p и p^2 возрастают, хотя и слабее, чем при переходе от $CaCl^2$ к $SrCl^2$.

Сличая между собою растворы трех столь близких аналогов, каковы $CaCl^2$, $SrCl^2$ и $BaCl^2$, замечаем, что при равном процентном содержании растворы этих солей тем тяжелее, чем выше частичный вес соли. Чтобы уяснить те отношения, которые здесь

существуют, прибегнем к двум приемам: во-первых, сличим производные $\frac{ds}{dp}$, а во-вторых, сличим уд. вес эквивалентных растворов:

Для $CaCl^2$ $\frac{ds}{dp} = 80.24 + 0.952p$
» $SrCl^2$ $= 85.57 + 1.466p$
» $BaCl^2$ $= 86.56 + 1.626p$

Производные $CaCl^2$ и $BaCl^2$ приравниваются (пересекаются прямые $A + 2Bp$) при $p = -9.38$, когда $\frac{ds}{dp} = 72.31$. Направление $\frac{ds}{dp}$ для $SrCl^2$ очень близко к такому, когда точки пересечения всех производных совпадают. Поэтому, мне кажется, можно заключить, что в коэффициенте B (или $2B$) должно искать зависимость, аналогии отличающую. Если $2B$ разделить на частичный вес растворенной соли, то получаем: для $BaCl^2$ 0.008, для $SrCl^2$ 0.009, для $CaCl^2$ 0.0086. Надо поэтому думать, что величина коэффициента B в параболах $s = s_0 + Ap + Bp^2$, хотя не прямо пропорционально возрастает с частичным весом, но от него находится в зависимости такого рода, что с возрастанием частичного веса возрастает и B, по крайней мере, у аналогов, чему указание видно и в предшествующих других примерах.

Но сравнение аналогов, без всякого сомнения, будет наиболее полным, если мы возьмем эквивалентные растворы, например RCl^2mH^2O. Если $m = 200$, то уд. веса растворов $\left(\text{при } \frac{15^\circ}{4^\circ}\right)$ $CaCl^2 = 1.0236$, $SrCl^2 = 1.0364$, $BaCl^2 = 1.0489$. Частичный вес $SrCl^2$ немного менее ($= 158$), чем среднее (111 и 202, среднее $= 159.5$) из частичного веса $CaCl^2$ и $BaCl^2$, а уд. вес растворов $SrCl^3$ немного более (1.0364), чем среднее (1.0362) из уд. веса эквивалентных растворов $BaCl^2$ $CaCl^2$. Для $m = 30$ уд. вес $CaCl^2 = 1.1498$, $BaCl^2 = 1.3028$, среднее 1.2263, а уд. вес эквивалентного раствора $SrCl^2$ опять немного более [и] $= 1.2303$. Таким образом, очевидно, что частичный вес и аналогии влияют очень сильно на уд. вес, но он не прямо, а некоторым сложным образом зависит от них. При этом, вероятно, играют роль именно те индивидуальные особен-

ности элементов, которые делают соединения стронция во многих других отношениях более близкими к баритовым, чем к известковым соединениям.

§ 123. Для *хлористого цинка* наблюдениями Кремерса (Pogg. Ann., *104*, 133; *105*, 360, 1858) определено изменение плотности с концентрациею и расширение 4 растворов:

$c=$	16.7	38.8	56.3	92.4	
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=$	1.1331	1.2174	1.3677	1.5336	
$p=$	14.31	27.95	36.02	48.02%	$ZnCl^2$

$\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	0°	40°	60°	80°	100°	
$d=1.1275$	$v=0.99300$	1.01012	1.02234	1.03658	1.05255	$p=13.9$
1.2466	99048	1173	2478	3931	5519	25.7
1.3869	98943	1224	2537	3962	5495	37.5
1.5551	98906	1237	2528	3912	5362	50.8

Процентное содержание для растворов, служивших для определения расширения, определено по интерполированию предшествующих данных. Интерполируя данные Кремерса, получаем, а при выводе $\frac{ds}{dt}$ применяем и регулирование:

$p=$	10	20	30	40	50% $ZnCl^2$
$s_0-s_{15}=$	34	71	100	118	135
$s_{15}-s_{30}=$	63	91	110	129	148
$\frac{ds}{dt}15^\circ=$	−3.2	−5.4	−7.0	−8.2	−9.4
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10912	11890	12954	14194	15468

Для расширения растворов $ZnCl^2$ есть еще давнее наблюдение Франкенгейма (Pogg. Ann., *72*, 422, 1847). Объем при 0° = 1, уд. вес при 0° = 1.3632, а, судя по данным Кремерса, этот уд. вес отвечает 34.7% $ZnCl^2$. Франкенгейм дает следующие объемы: 20° = = 1.01140, 40° = 1.02385, 60° = 1.03736, 80° = 1.05193, 100° = = 1.06755. Следовательно, уд. вес 0° = 13632, 20° = 13480, 40° =

$= 13315$, а потому $s_0 - s_{15} = 113$; $s_{15} - s_{30}$ 120; $\frac{ds}{dt}$ 15° = —7.8. Число это очень близко к тому, которое для 34.7% следует принять по данным Кремерса, а потому в отношении расширения его показания должно считать близкими к действительности. Если их сравнить с данными для растворов $BaCl^2$ (а они недалеки от $SrCl^2$ и $CaCl^2$), то при том же процентном содержании здесь $\frac{ds}{dt}$ много более. Если же сравнить $\frac{ds}{dt}$ при одинаковых уд. весах, то перевес $ZnCl^2$ будет еще значительнее, а именно, растворы $ZnCl^2$ изменяют свои уд. веса с температурою почти как кислоты — серная. азотная и соляная — того же уд. веса (§ 103). Это тем примечательнее, что давно замечена мною близость уд. объемов и многих свойств соответственных соединений цинка и водорода («Удельные объемы» и «Основы химии»). [57]

Что же касается до изменения уд. веса с переменою состава, то мне известны только одни определения Лонга (Wied. Ann., *11*, 37, 1880), в которых указаны все необходимые данные. Они относятся к $\frac{15°}{4°}$, но даны лишь с тремя десятичными:

$p =$	2.5	4.89	10.00	20.00	29.86	40.00	58.88% $ZnCl^2$
$s\ \frac{15°}{4°} =$	1.024	1.046	1.094	1.190	1.297	1.423	1.728

Различия от Кремерса достигают +40, а потому необходимо принять во внимание другие данные, хотя бы и менее точно обставленные.

Ван дер Виллинген (числа его взяты мною из «Landolt's Tabellen», *213*, 1883, наблюдения относятся к 1867—1869 гг.), при определении показателя преломления, дает для растворов хлористого цинка:

$p =$ 35.98	31.05	23.00% $ZnCl^2$
$\frac{26.6°}{4°} =$ 1.35949	$\frac{24.6°}{4°} =$ 1.30045	$\frac{26.4°}{4°} =$ 1.20930

Приведя к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (1.3501, 1.2935 и 1.2014) и интерполируя, даже отчасти экстраполируя, получаем при $\frac{15^\circ}{4}$:

$$20\% = 11\,678; \quad 30\% = 12\,809 \text{ и } 40\% = 13\,964.$$

Все уд. веса вышли меньше, чем у Кремерса, и, следовательно, еще более удалены от чисел Лонга, которые выше Кремерса.

У Вагнера (Wied. Ann., *18*, 259, 1883) и у Б. Срезневского (ЖРФХО, 242, 1881) приводятся данные, но не указано, при какой температуре даны плотности. Вагнер прямо говорит «при обыкновенной температуре», а потому я полагаю, что ближе всего принять, что оба наблюдателя дают плотности при $\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ}$.

Данные Вагнера:		Данные Срезневского:	
$p = 33.752$	$d = 1.3431$ (1.3429)	$p = 82.832$	$d = 2.2398$ (2.2385)
23.487	1.2288 (1.2285)	45.844	1.4797 (1.4791)
15.334	1.1459 (1.1454)	19.847	1.1799 —

Приведя[1] к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ и интерполируя, получаем:

	20	30	40	50% $ZnCl^2$	
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	11922	13000	—	—	Вагнер
	11816	12892	14060	15405	Срезневский

Числа обоих представляют разности того же порядка, как у предшествующих наблюдателей. Придав всем наблюдениям одинаковый вес, получаем:

	$p =$ 10	20	30	40	50% $ZnCl^2$
Средний уд. вес $\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10926	11841	12928	14112	15544

Но такой вывод страдает большою неравномерностию погрешностей, и после попыток разного рода, найдя невозможным

[1] Данное для 82% приведено к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, экстраполируя наблюдения Кремерса.

удовлетворить всей совокупности данных одною параболою, я пришел к заключению о необходимости довериться одним наблюдениям Кремерса, присоединив к ним для слабых растворов наблюдения Оствальда (J. pr. Ch. *16*, 345, 1877). Он дает для раствора, содержащего 3.40% $ZnCl^2$, объем $\frac{1}{d} = 0.969286$ при $\frac{20°}{20°}$, оттуда при $s\frac{15°}{4°} = 10309$. Вместе с данными Кремерса для 14.31% $\frac{15°}{4°} = 11332$ получаем для слабых растворов параболу:

$$s\frac{15°}{4°} = 9992 + 93.12p + 0.0367p^2, \qquad ZnCl^2\,(I)$$

которая дает числа меньшие, чем у Лонга (например, 2.5% 1.0225, а Лонг 1.024), но недалекие от него и притом все числа Лонга более Кремерса, Ван-дер-Виллингена и Срезневского.

Для 20% парабола (I) дает 11 869, уд. вес близкий к наблюдаемому, но для 30% 12 816, уд. вес чересчур много отличается от находимого по Кремерсу (12 954), а потому я считаю, пока нет более совершенных данных, необходимым принять, что параболы (I) и (II) ограничиваются соединением $ZnCl^2 30H^2O = 20.12\%$. Для него по (I) $s\frac{15°}{4°} = 11\,880$. Приняв это число и числа Кремерса для высших процентов, получаем:

$$s\frac{15°}{4°} = 9992 + 82.53p + 0.563p^2, \qquad ZnCl^2\,(II)$$

но, конечно, степень точности параболы (I) и (II) не велика, и новые точные наблюдения необходимы. Судя по найденным параболам,[1] растворы $ZnCl^2$ представляют в том отношении большое подобие с растворами LiCl, что сперва производная $\frac{ds}{dp}$ изменяется слабо, а потом быстро возрастает, и притом мера возрастания, определяемая коэффициентом *B* (второю производною от *s* по *p*),

[1] Однако нет убеждения в том, что дальнейшие исследования не приведут к одной общей параболе, близкой ко (II), потому что слабые растворы исследованы мало.

у $ZnCl^2$ более, чем у $MgCl^2$ ($B = 0.37$) и $CaCl^2$ ($B = 0.46$), но менее, чем у $SrCl^2$ ($B = 0.73$) и $BaCl^2$ ($B = 0.81$), что согласуется с величиною атомных весов элементов или с частичным весом солей. Несовершенство данных не допускает возможности подвергнуть ближайшему сравнению параболы, из них выводимые, и все, что можно при этом сделать, мне кажется, состоит в том, чтобы собрать существующую массу материала и дать возможность видеть общую картину отношений и те недостающие частности, разработкою которых можно содействовать уяснению дела.

§ 124. Данные Кремерса (Pogg. Ann., 104, 133, 1858) для уд. веса растворов *хлористого кадмия*: [1]

$c =$	13.0	26.9	41.1	55.8	72.5
$d\,\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} =$	1.1063	1.2106	1.3100	1.4060	1.5060
$p =$	11.5	21.2	29.1	35.8	42.0

Гротриан (Wied. Ann., *18*, 177, 1883) определил уд. веса, относя к воде 4° и пустоте:

$p = 0.849$	5.01	10.04	14.94% $CdCl^2$
17.44° = 10063	17.07° = 10440	17.12° = 10926	17.23° = 11439
20.44° = 10056	25.50° = 10418	25.51° = 10898	25.49° = 11410
$\frac{ds}{dt} = -2.3$	−2.6	−3.3	−3.5
$p = 19.80$	29.97	40.13	49.51% $CdCl^2$
17.11° = 11987	16.22° = 13311	16.15° = 14912	16.24° = 16719
25.45° = 11952	23.46° = 13272	23.46° = 14862	23.46° = 16655
$\frac{ds}{dt} = -4.2$	−5.4	−6.8	−8.8

[1] У Кремерса есть наблюдения над расширением (Pogg. Ann., *105*, 360), но по случайности оригинал не имеется у меня под руками.

Отсюда, приводя к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, интерполируя, а $\frac{ds}{dt}$ и регулируя, получается:

	$p=$ 10	20	30	40	50% $CdCl^2$
Кремерс	10908	11967	13211	14740	16497
Гротриан	10930	12018	13322	14892	16817
Среднее $\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10919	11992	13266	14816[1]	16657
Парабола	10929	11990	13262	14836	16652
$\frac{ds}{dp}=$	100	113	145	170	194
$\frac{ds}{dt}\,20^\circ=$	—3.3	—4.4	—5.5	—6.5	—7.7
$\frac{ds}{dt}\,15^\circ=$	—2.6	—3.8	—5.0	—6.2	—7.4

Хотя все числа Гротриана менее, чем Кремерса, как уже заметил Гротриан, но разность возрастает пропорционально содержанию соли, а потому, очевидно, зависит от анализа или от исходного раствора. При выводе парабол место их пересечения у обоих исследователей выходит между 20 и 30%, и, руководясь средним результатом, я думал избежать погрешностей в большей мере, чем допустив числа одного из наблюдателей. Здесь, как у $ZnCl^2$ и LiCl, одной параболы недостаточно, и место их пересечения должно признать при $CdCl^2 30H^2O = 25.31\%$ (Cd = 112). Для высших концентраций:

$$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 72.7p + 1.21p^2. \qquad CdCl^2\,(II)$$

По ней для 25.31% $s = 12607$. Приняв это число, получаем для низших концентраций:

$$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 86.88p + 0.650p^2. \qquad CdCl^2\,(I)$$

---

[1] Разность Кремерса и Гротриана отвечает при 40% $CdCl^2$ в уд. весе 76, а в процентном составе 0,4%.

Наиболее примечательна здесь большая быстрота увеличения производной $\frac{ds}{dp}$, которая от 87 при 0% доходит до 194 при 50%, т.е. возрастает вдвое. Столь значительное возрастание мы видели у HJ, которому свойствен так же, как $CdCl^2$, большой частичный вес. Но у хлористого бария он еще более, однако, величина B менее. Достойно внимания также и то обстоятельство, что растворы $CaCl^2$, $SrCl^2$ и $BaCl^2$ выражаются одною параболою, а $ZnCl^2$ и $CdCl^2$, как LiCl, — двумя с различными наклонениями производной или с различными вторыми производными (B). И притом как в упомянутых растворах, так и для HJ, NHO^3 и многих других (но не для всех) ближайшая к воде парабола имеет меньшую численную величину B, чем следующая за нею. Так как Mg представляет много аналогий с Zn и Cd, то я вновь просмотрел данные для растворов $MgCl^2$, чтобы убедиться, не имеют ли они свойства, как $ZnCl^2$ и $CdCl^2$, образовать одну параболу до $MgCl^2 \, 30H^2O$, а другую для более крепких растворов. Состав этот отвечает 14.66% $MgCl^2$, но до и после 15% изменения уд. веса растворов этой соли не представляют признаков какого-либо изменения, заставляющего признать две параболы.

§ 125. Ртуть, хотя и отдаленный по величине атомного веса, но все же несомненный аналог цинка и кадмия, а потому мы теперь рассмотрим данные для растворов *двухлористой ртути* $HgCl^2$ или сулемы. Гротриан (§ 124) дал следующие наблюдения,[1] отнесенные к воде 4° и к пустоте.

$p = 0.229$	1.013	5.08
17.92° = 1.0008	17.55° = 1.0074	18.19° = 1.0444
20.24° = 1.0003	20.23° = 1.0069	20.72° = 1.0438

Отсюда выводим:

$\frac{ds}{dt}$ 19° = −2.2	−1.9	−2.4
$\frac{15°}{4°}$ = 10014	10079	10451

[1] Когда в 1884 г. (ЖРФХО, *17*, вып. 2, сентябрьск. проток.) я производил свое предварительное определение плотности раствора сулемы, мне не была известна работа Гротриана, сделанная в 1883 г.

В 1885 г. И. Ф. Шредер (ЖРФХО, 1885, сентябрьск. проток.) в моей лаборатории определил состав растворов $HgCl^2$ анализом и синтезом; уд. веса исправлены во всех отношениях, И. Ф. Шредер определения повторял и результат выразил таблицею:

$p=$	1.22	2.434	3.578	4.75% $HgCl^2$
$\frac{0^\circ}{4^\circ}=$	1.01008	1.02035	1.03050	1.04070
$\frac{10^\circ}{4^\circ}=$	1.00990	1.02012	1.03022	1.04037
$\frac{20^\circ}{4^\circ}=$	1.00836	1.01853	1.02858	1.03868
$\frac{30^\circ}{4^\circ}=$	1.00575	1.01587	1.02586	1.03592

Отсюда находим:

$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10093.0	10195.0	10295.7	10397.0
$s_0-s_{15}=$	7.8	8.5	9.3	10.0
$s_{15}-s_{30}=$	35.5	36.3	37.1	37.8
$\frac{ds}{dt}15^\circ=$	—1.5	—1.6	—1.6	—1.7

Очевидно, что столь слабые растворы, какие дает сулема, представляют температурные изменения, близкие к воде, для которой $s_0-s_{15}=7.1$, $s_{15}-s_{30}=33.9$ и $\frac{ds}{dt}$ при $15^\circ=-1.5$. Чтобы сличить показания обоих наблюдений, делаем расчет отдельно:

$p=$	1	2	3	4	5% $HgCl^2$
Гротриан $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10078	10166	10256	10349	10443
Шредер	10074.2	10159.2	10245.4	10332.4	10422.6

Так как разноречие показаний всегда в одну сторону, а исследования И. Ф. Шредера повторялись несколько раз и анализ растворов (особенно осаждение током) также повторялся, то его исследования следует предпочесть. А по ним

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9991.6+81.6p+0.94p^2. \qquad HgCl^2$$

Коэффициент при *p* или *A* получился почти такой же, как для $MgCl^2$ (81.3), но *B* сравнительно очень большой (у $MgCl^2$ 0.37, здесь 0.94).

И. Ф. Шредер исследовал не только водяные, но и спиртовые растворы сулемы. Спирт, взятый для растворения, имел уд. вес:

$$0^\circ = 8313.5,\ 10^\circ = 8228.6,\ 20^\circ = 8143.5,\ 30^\circ = 8059.4.$$

Для растворов получены следующие уд. веса, которых погрешность достигает, а может быть и превосходит ± 0.0002:

$p=$	22.48	19.32	15.91	12.43	8.56	4.42	2.40	1.23%
$0^\circ =$	1.02854	0.99513	0.96203	0.93076	0.89656	0.86354	0.84843	0.83971
$10^\circ =$	1.01843	0.98519	0.95229	0.92131	0.88769	0.85490	0.83988	0.83120
$20^\circ =$	1.00832	0.97528	0.94249	0.91186	0.87888	0.84630	0.83141	0.82284
$30^\circ =$	0.99815	0.96521	0.93288	0.90238	0.86982	0.83751	0.82267	0.81410

Не желая усложнять и без того сложную задачу этого исследования, я не вхожу здесь в рассмотрение того отношения, какое существует между растворами одного и того же вещества в различных растворителях. В другой раз, быть может, я коснусь этого интересного предмета.

§ **126.** Для *(дву)хлористого олова* $SnCl^2$ мне известны данные Герлаха только по его статье (Fresenius Zs. Anal. Ch., *8*), оригинал же (Monatsschrift d. Gewerbevereins zu Cöln, Aug., 281, 1867) мне был недоступен. Герлах дает содержание *p′* кристаллизованной оловянной соли $SnCl^2 2H^2O$ в 100 частях раствора и плотности при 15°, вероятно, по его обычному приему, отнесенные к воде 15° и к пустоте. Так как 1 весовая часть кристаллической соли содержит (Sn = 118) 0.84 $SnCl^2$, то содержание безводной соли $p = p'\ 0.84$.

$p' =$	5	10	15	20	25	30	35	40
$d' =$	1.0331	1.0684	1.1050	1.1442	1.1855	1.2300	1.2779	1.3298
$p' =$	45	50	55	60	65	70	75	80
$d' =$	1.3850	1.4451	1.5106	1.5823	1.6598	1.7452	1.8399	1.9455

Так как точность определений Герлаха не известна и нет иных данных,[1] то я ограничусь указанием на то, что одною параболою данные не выражаются, и необходимо принять, по крайней мере, 2 параболы.

У Герлаха (ibid.) даны числа также и для растворов *хлорного олова* или четыреххлористого $SnCl^4$:

$p=$	10	20	30	40	50	60	70
$d\,15°=$	1.082	1.174	1.279	1.404	1.556	1.743	1.973

Они также не известны мне в подлиннике. Герлах дает для $SnCl^4$ $d\frac{15°}{15°}=2.234$, что близко к другим определениям. По отношению к этим числам можно сделать лишь то же замечание, как о предшествующих. С увеличением хлора плотность прибывает значительно, если сравнить соответственные растворы, т. е. содержащие *одинаковое количество воды и металла* для обеих солей. Так, 100 г раствора, содержащего 10% $SnCl^4$, заключают 90 г воды и 4.54 г Sn. Этому количеству олова отвечает 8.65 г $SnCl^2 2H^2O$, а в ней 1.39 г воды, следовательно, чтобы вышло всего 90 г воды, надо взять раствор, содержащий 88.61 г воды на 8.65 г соли, что отвечает 8.89% соли. Такой раствор имеет, по Герлаху, плотность 1.061, а эквивалентный раствор $SnCl^4$ 1.082. Такое приращение плотности чрез прибавку хлора станет понятным, если обратить внимание на то, что жидкий хлор тяжелее воды (Фарадей), а присоединение его сопровождается сжатием.

§ 127. Нам остается из хлористых металлов сообщить данные, касающиеся соединений Mn, Fe, Co, Ni и Cu, как ближайших

[1] Только у Мишеля и Крафта (§ 4) есть указание на то, что при содержании 1333.038 г соли в объеме, вмещающем 1000 г воды при 15°, получается раствор плотностью $\frac{15°}{15°}=1.827055$, а при содержании 897 666 г плотность $=1.556934$. Если предположим, что взята была оловянная соль именно состава $SnCl^2 2H^2O$, то первый раствор отвечает $p'=73\%$, а второй 57.7%. Полученные плотности отличаются от наблюденных Герлахом, потому что, по его данным, для 73% $d=1.802$, для 57.7 $d=1.549$. Где здесь причина больших различий — покажут лишь новые исследования.

аналогов, дающих соли RCl^2, переходящие в раствор. Для *хлористого марганца* $MnCl^2$ есть наблюдения Лонга (§ 123):

$p =$	5.00	11.99	14.98	19.92	23.10	28.51
$s\frac{t^\circ}{4^\circ} =$	1.0457	1.1076	1.1379	1.1891	1.2246	1.2888
$t =$	14.5°	14.5°	14.0°	14.5°	14.0°	14.6°

Для приведения к 15° взяты числа $ZnCl^2$, а затем интерполированием получено:

$p =$	5	10	15	20	25% $MnCl^2$
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10456	10904	11376	11899	12457
Парабола =	10443	10913	11403	11913	12442

Хотя в наблюдениях не видно большой стройности, но тем не менее можно думать, что одной параболы достаточно:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 88.2p + 0.392p^2. \qquad MnCl^2$$

Сравнивая с $MgCl^2$ (§ 117), видно, что оба коэффициента A и B возросли примерно в одинаковой мере. Для хлористого марганца есть еще наблюдения Вагнера (Wied. Ann., *18*, 289, 1883), но не дано температуры растворов, а сказано только, что наблюдения относятся к обыкновенной температуре:

$p =$	40.13	30.33	15.65	8.01
$d =$	1.4530	1.3372	1.1963	1.0960

Числа эти гораздо выше, чем Лонга, и без знания тех законов, которые управляют плотностями растворов, нельзя решить, каковы действительные числа. А без этих последних напрасно входить в рассмотрение подробностей. Это же приходится сказать о множестве других данных, а потому, приводя их — для полноты материала, — я не буду над ними останавливаться.

Для хлористого железа $FeCl^2$ данные мне не встречались в литературе, но для *хлорного железа* $FeCl^3$ или Fe^2Cl^6 есть два исследования, но очень мало между собою согласные.

Шульт в 1868 г. дал следующие наблюдения, которых подлинник мне неизвестен, и числа заимствованы мною из «Gmelin-Kraut Chemie» (6 изд., *3*, 358, 1875). Тут не сказано, какая температура воды принята = 1 [58].

$p = 49.61$	4.8° = 1.5609	9.7° = 1.5575	14.6° = 1.5540	19.7° = 1.5497
41.00	4413	4387	4361	4335
36.95	—	3847	3824	3800
33.25	3381	3359	3339	3317
24.79	2351	2334	2318	2298
22.54	2140	2129	2107	2090
16.60	1534	1521	1507	1491
10.45	0939	0930	0918	0901
4.65	—	—	0382	—
2.70	—	—	0221	—

Судя по числам, должно думать, что за единицу взята вода при 0° или при 4°, или при одной какой-либо температуре, а не при тех же, при которых даны уд. веса. Числа, относящиеся к 14.6°, переведенные к 15° интерполированием, дали:

15°	Шульт	Парабола	15°	Шульт	Парабола
$p = 5$	$s = 10410$	10405	$p = 30$	$s = 12958$	12966
10	10860	10852	35	13563	13577
15	11335	11331	40	14220	14220
20	11840	11843	45	14905	14896
25	12388	12388	50	15610	15606

Числа Шульта настолько стройны, что расчету подлежат и дают параболу: [1]

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 79.43p + 0.6568p^2. \qquad FeCl^3$$

Стройность наблюденных чисел дает убеждение в том, что уд. веса и относительное содержание соли определены верно, и если может быть сомнение, то лишь в составе основного или ис-

[1] Быть может, следует принять две параболы, потому что при одной около воды числа получаются ниже наблюденных, а около 35% выше, но разности столь малы, что едва ли не сводятся на возможные погрешности определений.

ходного раствора, потому что средняя соль $FeCl^3$ получается в растворе только при тщательном соблюдении определенных условий. Эти условия не были соблюдены Францем (J. pr. Ch., *5*, 274, 1872), который для определения уд. веса готовил раствор, растворив железо в соляной кислоте, пропускал хлор и испарял на водяной бане, а затем титровал. У него, вероятно, была в растворе свободная соляная кислота, а быть может, и часть $FeCl^2$. Оттого его числа должны быть ниже действительности. Они оказываются ниже чисел Шульта:

	$\frac{17.5°}{4°}$		$\frac{17.5°}{4°}$
$p=5$	$s=1.0365$	$p=35$	$s=1.3093$
10	0734	40	3622
15	1134	45	4242
20	1542	50	4867
25	2052	55	5582
30	2568	60	6317

По указанной причине я считаю невозможным придать числам Франца ту же степень доверия, какую приписываю наблюдениям Шульта. Сравнивая параболу, полученную для растворов $FeCl^3$, с параболою $AlCl^3$, видим, что и здесь оба коэффициента A и B возросли, а особенно B, и он гораздо выше, чем для $MnCl^2$, тогда как A для $MnCl^2$ выше, чем для $FeCl^3$, подобно тому, как это видим (§ 117 и 118), сравнивая $MgCl^2$ с $AlCl^3$.

Для *хлористого кобальта* есть данные Фавра и Вальсона (§ 120), которые определяли состав числом N граммовых эквивалентов (вес этот приняли 119 г) $CoCl^2 6H^2O$ на 1000 г воды, а плотность d дали при $\frac{23.9°}{23.9°}$:

N	d	$s\frac{15°}{4°}$	p	N	d	$s\frac{15°}{4°}$	p	
0	1.000	9992	0%	5	1.209	12106	20.3%	$CoCl^2$
1	1.055	10548	5.8	6	1.238	12399	22.7	
2	1.101	11013	10.5	7	1.264	12663	24.8	
3	1.101	11419	14.3	8	1.287	12895	26.6	
4	1.177	11783	17.6	9	1.309	13117	28.2	

Для кристаллической соли плотность 1.898. Кроме этих, известны данные Франца (l. c.), и хотя способ приготовления (испарение кислого раствора на водяной бане) внушает мало доверия, но нет основания не придать его числам столько же доверия, как Фавра и Вальсона. Те и другие приведены к 15°, пользуясь числами для $ZnCl^2$:

	$p=$ 5	10	15	20	25% $CoCl^2$
Франц, $\frac{17.5°}{4°}$	1.0496	1.0997	1.1579	1.2245	1.3002
Франц, $\frac{15°}{4°}$	10502	11005	11590	12259	13018
Фавр и Вальсон	10455	10936	11497	12076	12693
Среднее $\frac{15°}{4°}$	10478	10970	11543	12167	12855
Парабола	10465	10987	11557	12176	12844

Средние числа, в которых можно ждать погрешность не менее 20, дают параболу:

$$s\frac{15°}{4°} = 9992 + 89.74p + 0.973p^2. \qquad CoCl^2$$

Следовательно, сравнительно с $MnCl^2$ и $FeCl^3$ растворы $CoCl^2$ тяжелее при равном количестве процентов, но коэффициент A лишь немногим более того же коэффициента для $MnCl^2$. Из этого должно заключать, что слабые растворы $CoCl^2$, эквивалентные с $MnCl^2$, будут иметь все же гораздо больший уд. вес, потому что частичный вес $CoCl^2$ более, чем $MnCl^2$. Для растворов $CoCl^2$ есть еще наблюдения Вагнера (l. c.), но я не считаю полезным их рассматривать,[1] потому что при них не дано температуры.

Для *хлористого никкеля* Фавр и Вальсон также выразили состав содержанием N грамм-эквивалентов (1 = 128 г по Фавру и Вальсону) соли $NiCl^27H^2O$ на 1000 г воды. Температура $\frac{23.1°}{23.1°}$:

[1] Вагнер для $CoCl^2$ дает 22.27% = 1.2645, 14.858% = 1.1613, 7.970% = 1.0807, а для $NiCl^2$ 30.40% = 1.3371, 22.690% = 1.2264, 11.449% = 1.1093.

N	d	$s\frac{15°}{4°}$	p	N	d	$s\frac{15°}{4°}$	p
1	1.057	10568	5.8	5	1.220	12211	19.8% $NiCl^2$
2	1.107	11072	10.4	6	1.249	12504	22.1
3	1.149	11497	14.1	7	1.276	12775	24.0
4	1.187	11879	17.2	8	1.301	13027	25.7

Параболическим интерполированием полученные значения чрез 5% даны далее рядом с выводом из чисел Франца (l. c.), приведенных к $\frac{15°}{4°}$:

$p=$	5	10	15	20	25% $NiCl^2$
Франц, $\frac{17.5°}{4°}$	1.0493	1.0995	1.1578	1.2245	1.3003
Франц, $\frac{15°}{4°}$	10499	11003	11589	12259	13020
Фавр и Вальсон, $\frac{15°}{4°}$	10486	11025	11608	12235	12907
Среднее $\frac{15°}{4°}$	10492	11014	11598	12247	12963
Парабола	10482	11023	11615	12257	12951

Числа Фавра и Вальсона дают параболу: $s = 9992 + 94.4p + 0.889p^2$, а средний вывод выражается параболою

$$s\frac{15°}{4°} = 9992 + 92.94p + 1.016p^2. \qquad NiCl^2$$

Хотя в числах вывода и можно подозревать погрешность до ± 30 или до 0.3%, тем не менее несомненно, что растворы $NiCl^2$ представляют плотность, очень близкую к плотности растворов $CoCl^2$, но бо́льшую, чем растворы $MnCl^2$ и $CaCl^2$ одинакового процентного содержания.

От никкеля ($Ni = 59$) к цинку ($Zn = 65$) переход составляет медь ($Cu = 63$). Для *двухлористой меди* Фавр и Вальсон выразили состав растворов числом N грамм-эквивалентов (1 эквивалент принят ими $= 85.5$) кристаллической соли $CuCl^2 2H^2O$ на 1000 г воды.

Плотность d дана при $\frac{22.9^\circ}{22.9^\circ}$. Для приведения к 15° изменение уд. веса принято то же, как для $ZnCl^2$:

N	d	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	p	N	d	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	p
1	1.057	10568	6.2	7	1.309	13110	29.6% $CuCl^2$
2	1.108	11085	11.5	8	1.341	13432	32.1
3	1.154	11550	16.1	9	1.371	13733	34.3
4	1.197	11984	20.1	10	1.399	14014	36.4
5	1.238	12396	23.6	11	1.425	14275	38.3
6	1.275	12768	26.7	12	1.449	14516	40.0

Для кристаллической соли плотность 2.390. У Франца также (l. c.) даны уд. веса растворов $CuCl^2$, приготовление которых (медный купорос осажден содой, осадок растворен в HCl и раствор испарен на водяной бане) опять внушает малое доверие. Уд. веса s даны при $\frac{17.5^\circ}{4^\circ}$:

$p=$	5	10	15	20	25	30	35	40% $CuCl^2$
$s=$	1.0455	1.0920	1.1565	1.2223	1.2918	1.3618	1.4447	1.5284

Различие, довольно крупное в показаниях этих исследователей, не уясняется тем отрывочным наблюдением, какое находим у Оствальда (J. pr. Ch., *16*, 385, 1877). Для раствора, содержащего 3.1% $CuCl^2$, он дает при $\frac{20^\circ}{20^\circ}\frac{1}{d}=0.969876$, следовательно, $d=1.03105$, а при $\frac{15^\circ}{4^\circ}s=1.0303$, а потому приходится взять среднее от Фавра и Франца. Для этого первые данные интерполированы, а вторые лишь приведены к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$:

$p=$	5	10	15	20	25	30	35	40
Фавр и Вальсон	10455	10938	11434	11970	12565	13180	13825	14516
Франц	10461	10928	11576	12237	12934	13636	14467	15307
Среднее $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	10458	10933	11505	12103	12749	13408	14146	14911
Парабола	10455	10961	11518	12104	12739	13418	14140	14905

Средний результат выражается параболою

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9992+88.34p+0.862p^2. \qquad CuCl^2$$

Ее коэффициенты менее, чем для $NiCl^2$ и $CoCl^2$, но более, чем для $MnCl^2$, так что $NiCl^2$ дает в ряде Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn наибольшие плотности при одинаковом процентном содержании RCl^2. Но, конечно, сличение соответственных солей должно быть наиболее поучительным не при одинаковом процентном содержании, а при одинаковом частичном составе. А потому в следующем параграфе делается такое сравнение.

§ **128.** В самом понятии об уд. весе заключается уже сравнение при равных объемах, а потому при дальнейшем сопоставлении уд. весов должно иметь в виду скорее относительное содержание воды и соли, а не какой-либо вид равенства объемов растворов; поэтому сравнимыми или эквивалентными растворами мы будем считать не такие, в которых на данный объем раствора содержатся химически сравнимые количества растворенных веществ (Бендер, Кольрауш и др.), а такие, где относительная к воде масса веществ химически сравнима. Проще всего для этого брать прямо *частичные растворы*, как это делали Мариньяк, Томсен, Бертело и др.: $nX+mH^2O$, например RCl^2+100H^2O и т. п.

Для сравнения мы избираем возможно слабые растворы, в которых яснее, чем в крепких, должно выразиться отношение воды к растворенному веществу, тогда как в крепких растворах уже должны выступать самостоятельные свойства растворенного вещества. Как такой вид растворов избираю RCl^n+200H^2O и для всех рассмотренных простых хлористых металлов вычисляю уд. вес s и уд. объем [59] v (объем $200H^2O=3603$) при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, располагая в порядке возрастания частичного веса M, причем дается p процентное содержание растворенного тела:

M	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	v	p	M	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	v	p
HCl = 36.5	1.0041	3622	1.00%	$CuCl^2$ = 134	1.0320	3628	3.59
LiCl = 42.5	1.0060	3621	1.17	$ZnCl^2$ = 136	1.0331	3617	3.64
NaCl = 58.5	1.0106	3620	1.60	$SrCl^2$ = 158	1.0364	3626	4.20
KCl = 74.5	1.0121	3630	2.03	$CdCl^2$ = 183	1.0428	3628	4.84
$BeCl^2$ = 80	1.0138	3630	2.17	$BaCl^2$ = 208	1.0489	3631	5.46
$MgCl^2$ = 95	1.0203	3621	2.57	$SnCl^4$ = 260	1.0543	3661	6.73
$CaCl^2$ = 111	1.0236	3625	2.99	Al^2Cl^6 = 267	1.0488 (?)	3687	6.90
$MnCl^2$ = 126	1.0274	3627	3.38	$HgCl^2$ = 271	1.0609	3649	7.00 [1]
$CoCl^2$ = 129	1.0314	3615	3.46	Fe^2Cl^6 = 325	1.0694	3670	8.28
NCl^2 = 130	1.0328	3612	3.48	Sn^2Cl^4 = 378	1.0769	3691	9.50

Это сопоставление показывает, что *для слабых растворов хлористых металлов, имеющих состав* $RCl^n mH^2O$, *плотность постепенно возрастает вместе с частичным весом.*[2]

Два случая, для $NiCl^2$ (или же $CuCl^2$) и Al^2Cl^6, в которых эта правильность не соблюдена, относятся к таким растворам, которые плохо изучены,[3] а там, где изучение достаточно полно, очевидна полная применимость указанной правильности. Она в том отношении примечательна, что соли различной эквивалентности или заключающие различное количество хлора становятся здесь в общий ряд, так что не вес атома или эквивалента, а вес частицы играет здесь явную роль. Это станет более ясным в примере. Возьмем хоть соль кальция. Эквивалент Ca равен 20, т. е. меньше, чем Na, и если бы сравнивать эквиваленты, то должно было бы взять раствор состава $\frac{1}{2}CaCl^2 + 200H^2O$ или содержащий 1.52% $CaCl^2$. Такой раствор имеет уд. вес 1.0115, т. е. больший, чем эквивалентный раствор NaCl (1.0106), а вес эквивалента $CaCl^2$ = 55.5 менее, чем NaCl = 58.5. Следовательно, указанной правильностью

[1] Сулема не дает столь крепкого раствора, но его уд. вес рассчитан по параболе § 125.

[2] Это положение высказано было мною в февральском заседании Русского физико-химического общества в 1884 г. (см. ЖРФХО, *16*, вып. 2, 1884, проток.).

[3] Для хлористого алюминия вероятнее взять формулу $AlCl^3$, как частичную.

можно пользоваться *при определении веса атома* металлов. Так, если бы бериллию придать атомный вес 13.5 (окиси — формулу Be^2O^3, как глинозему), как это долгое время делали, то вес частицы хлористого бериллия должно было бы принять за 120 или 240, т. е. он поместился бы между $CaCl^2$ и $MnCl^2$ или между $BaCl^2$ и $SnCl^4$. Придав частице состав $BeCl^3 = 120$, частичный раствор $+ 200H^2O$ содержал бы 3.23% и уд. вес его = 1.0210 не встал бы между уд. весами соответственных растворов $CaCl^2$ и $MnCl^2$, которые оба гораздо выше. То же получим, придав хлористому бериллию формулу Be^2Cl^6. Следовательно, плотность растворов хлористого бериллия указывает на вес атома Be = 9 или отвечает составу окиси BeO. Я думаю поэтому, что изучение плотности растворов должно послужить новым средством для установки величины атомного веса элементов. Обширный ряд редких металлов может уясниться этим путем, но фактов здесь еще вовсе нет, и проверка основного положения необходима в ряде других солей.

С другой стороны, вышеуказанная правильность дает доныне не существующую *возможность предвидеть уд. вес растворов* (много воды содержащих) хлористых металлов, еще не изученных в этом отношении. Так, например, для хлористого рубидия RbCl = 120.5 раствор состава $RbCl + 200H^2O$ будет, вероятно, иметь плотность около 1.025. Для раствора *хлористого золота* $AuCl^3 200H^2O$ (7.75% $AuCl^3$) должно ждать уд. веса около 1.065, потому что частичный вес $AuCl^3 = 302.5$ более, чем $HgCl^2$, но менее, чем Fe^2Cl^6, а уд. вес их частичных растворов 1.0609 и 1.0694. При том же процентном содержании соли (7.75%) раствор $MgCl^2$ представляет уд. вес (§ 117) 1.0644, а г. Розенблат сообщает мне, что по его определениям растворы $AuCl^3$ имеют при одинаковом проценте тот же уд. вес, какой свойствен растворам хлористого магния. Должно ждать, например, если замеченная правильность подтвердится и обобщится, что раствору $PdCl^2 200H^2O$ свойствен уд. вес $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ около 1.040.

Затем обратим внимание на то, что указанная правильность относится только к хлористым простым металлам, а потому нашатырь не входит в ряд. Его частичный вес 53.6 более, чем LiCl, а соответ-

ственные растворы нашатыря гораздо легче, чем хлористого лития. Дальнейшие исследования покажут, зависит ли это от того, что нашатырь водою разлагается, или от того, что он содержит сложный металл. Исследование растворов хлористых соединений сложных радикалов, например UO^2Cl^2, или хлористых металлоорганических соединений может уяснить вопрос.

Сверх этого считаю необходимым указать на то, что для *некоторых* хлористых металлов изменение уд. веса соответственных частичных слабых растворов происходит почти пропорционально с изменением частичного веса. Так, например, для HCl, LiCl, NaCl, $MgCl^2$, $CaCl^2$, $MnCl^2$, $SrCl^2$, $CdCl^2$ и $BaCl^2$, для которых довольно точно установлены уд. веса, они очень близко для $RCl^4 200H^2O$ выражаются равенством, считая уд. вес воды при $4° = 10\,000$:

$$s\frac{15°}{4°} = 9950.9 + 2.595M \pm 5.^{1} \qquad RCl^n 200H^2O$$

Так, например для $SrCl^2$ $M = 158$, а потому формула дает для $SrCl^2 200H^2O$ при $\frac{15°}{4°}$ уд. вес 10 361, из опытных данных 10 364. Однако KCl и $BeCl^2$, также как $HgCl^2$, Fe^2Cl^6 и др., в действительности имеют явно меньший уд. вес, чем получаемый по формуле, а потому ей не должно придавать общего и точного значения.

Что касается до удельных объемов и до их отношения к объему кислоты и щелочи, то я не буду рассматривать этого предмета не только потому, что его рассматривали Бертело, Томсен, Оствальд, Николь и другие, но особенно потому, что простоты отношений здесь не видно, и хотя для многих солей в слабых растворах объем частицы растворенной соли близок к объему частицы воды (18.015), но для близких аналогов иногда явно различие и несомненно. Так, Бертело и Николь уже указали, что уд. объемы растворов соединений калия примерно на 10 более уд.

---

[1] Смысл того, что постоянное не = уд. весу воды, мне кажется, состоит в том, что прибавка частицы воды, которой вес = 18, должна дать уд. вес воды. И действительно, полагая $M = 18$, получаем $s = 9997$, что в пределе отчетливости выражения отвечает уд. весу воды при 15°.

объема соответственных соединений натрия, а уд. объемы растворенных частиц многих тяжелых элементов гораздо более, чем для легких, между тем как встречаются и обратные отношения; так, для $ZnCl^2$ объем менее, чем для $MgCl^2$. Отношения здесь, значит, сложнее, чем прямо между уд. весами.

Еще не упущу сказать, что вышезамеченные отношения могут получить истинное свое значение лишь после проверки опытом тех выводов, которые они могут дать по отношению к плотностям слабых растворов, и тогда, когда в других рядах солей найдется подобное же отношение. Но прежде чем перейти к ряду бромистых и иодистых металлов, необходимо обратить внимание на растворы более концентрированные. Для их сличения возьмем лишь те, для которых уд. веса не внушают сомнений. Для этого избираю растворы,[1] содержащие $30H^2O$ на частицу соли. Величины d показывают плотность растворенного вещества:

$M + 30H^2O$	$s\frac{15°}{4°}$	d	p	$M + 30H^2O$	$s\frac{15°}{4°}$	d	p
HCl	1.0307	0.83	6.33%	$CuCl^2$	1.2089	3.05	19.88%
LiCl	1.0415	2.05	7.29	$ZnCl^2$	1.1880	2.75	20.12
NaCl	1.0708	2.15	9.78	$SrCl^2$	1.2303	3.04	25.63
KCl	1.0792	1.98	12.12	$CdCl^2$	1.2607	3.80	25.31
$MgCl^2$	1.1292	2.18	14.96	$BaCl^2$	1.3028	3.85	27.81
$CaCl^2$	1.1498	2.20	17.05	$SnCl^2$	1.299	2.24	32.50

Хотя в общих чертах в этих растворах, как в слабых, уд. вес возрастает вместе с частичным весом, но здесь уже есть два едва ли подлежащие сомнению уклонения, а именно, для $CuCl^2$ и $SnCl^4$ первая дает раствор тяжелее соседних, а вторая легче. Но этим изъятиям есть и очевидное объяснение. По мере увеличения концентрации раствора все более и более выступают свойства растворенного вещества, а $CuCl^2$ тяжелее соседних с нею ($CaCl^2$ и $ZnCl^2$), а $SnCl^4$ легче, что и выразилось в растворах.[2] Отсюда явно выте-

[1] Для $BaCl^2$ это уже раствор немного пересыщенный.

[2] По другому поводу и даже отчасти в ином смысле, но подобная же мысль высказывается Николем, когда он говорит, что по мере возрастания числа растворенных частиц их взаимное притяжение мало-помалу берет верх над притяжением частиц воды и соли (Phil. Mag., авг., 128, 1883).

кает то заключение, что слабые растворы наиболее изъяты от влияния физических свойств растворенной соли, а их плотность преимущественно определяется частичным ее весом. Это состояние разрозненное, наиболее близкое к парообразному и в нем подчиненность частичному весу выступает явно. Следовательно, уд. вес водяных растворов не есть только функция относительных количеств и свойств воды и растворенного в ней вещества, но и взаимного их химического отношения, выражающегося двояко: во-первых, образованием определенных соединений, во-вторых, зависимостию плотностей от частичного веса веществ, дающих раствор. Эти два влияния и составляют причину сложности в явлении растворения и главный интерес, побуждающий глубже проникнуть в природу тех отношений, которые здесь господствуют.

Сличая уд. веса самих хлористых металлов с величинами A в параболах $s = C + Ap + Bp^2$, им отвечающих, мы видим, что не существует то прямое отношение между А и плотностию растворяющегося тела, которое можно было ждать (§ 94), судя по растворам серной кислоты, едкого натра и других тел. Связь отдаленная, конечно, есть, но, вероятно, лишь та, что с возрастанием частичного веса очень часто плотность также возрастает. Если бы величина A зависела от плотности прямо и однообразно, то для тяжелых солей, как $BaCl^2$, $ZnCl^2$, $HgCl^2$, $CdCl^2$ и т. п. A был бы более 100, а он для них изменяется около 80—90 и не возрастает при сильном изменении плотности растворенного вещества. Для NaHO величина A более 100, а его плотность менее, чем названных солей. Следовательно, зависимость A от свойств растворенного тела и от частичного его веса — сложнее, чем может казаться первоначально. Для ответа же на вопрос о причине вышеуказанной правильности достаточно, мне кажется, следующего соображения, основанного на параллелизме рассеянного состояния слабых растворов с таким состоянием газовых смешений.

Возьмем, при некоторой постоянной температуре и при сохраняющемся давлении, большое число v объемов какого-либо недеятельного газа, вес объема которого $= s_0$, и станем прибавлять к нему по 1 объему разных газов; спрашивается, как будет изме-

няться плотность, т. е. как велика будет плотность s смеси, или какова будет разность $s - s_0$? Так как частичные количества газов M_1, M_2,... занимают равные объемы, то вес 1 объема прибавленных газов будет M_1Q, M_2Q,... или вообще MQ, где Q есть постоянное, а M — переменный вес частицы прибавляемого газа. Вес первого газа будет vs_0, а прибавляется MQ, сумма весов, деленная на объем, и дает плотность или вес 1 объема, следовательно, $s = \frac{vs_0 + MQ}{v+1}$. Если же v так велико, что в пределах точности наблюдений не отличается от $v+1$, то можно принять $s = s_0 + \frac{MQ}{v}$, а потому $s - s_0 = \frac{MQ}{v}$. Если v постоянно, то, означая $\frac{Q}{v}$ чрез C_0 (постоянное), имеем $s - s_0 = MC_0$. Следовательно: изменение плотности постоянной *большой массы газа*, происходящее от прибавки частичных количеств других газов, пропорционально частичному весу прибавляемых газов.

Если же постоянная масса недеятельного газа v_1 сама по себе не велика, хотя значительно более 1, то $s = \frac{s_0}{v_1+1} + \frac{MQ}{v_1+1}$, разность $s - s_0 = -\frac{s_0 v}{v_1+1} + \frac{MQ}{v_1+1}$. Так как s_0, v_1 и Q суть постоянные и положительные величины, то $s - s_0 = MC_1 - C_2$, где C_1 и C_2 суть постоянные. Очевидно, что C_1 будет больше C_0, потому что $\frac{Q}{v_1+1} > \frac{Q}{v}$.

Такова зависимость изменения плотности: 1) при отсутствии всякого химического воздействия прибавляемой массы к первоначальной или растворенного тела к растворителю и 2) при отсутствии взаимного притяжения частиц прибавляемого вещества. В присутствии этих двух действий должно ждать тем бóльших уклонений, чем эти влияния значительнее.

Но таковы же в общих чертах и явления растворения в воде, если масса ее велика. Так, мы видели для хлористых металлов, когда масса воды $= 200H^2O$, или 3600 г, и прибавляется частичное количество вещества, что $s = 9950.4 + 2.595M$, откуда $s - s_0 =$

$= s - 9991.6 = 2.595M - 41.2$. Следовательно, этот вывод наблюдения совершенно соответствует предшествующему, показывая, что помимо химического действия и взаимного притяжения однородных частиц явления в жидкостях и газах существенно те же. А взаимное притяжение однородных частиц растворенного тела при большом разбавлении должно оказать лишь ничтожное во всех отношениях влияние, уже потому, что они удалены друг от друга. И химизм между водою и растворенною солью, если масса воды велика, не может оказать ясного влияния, потому что в растворе находится отчасти разложенное соединение, и при преобладающей массе воды число ее частиц, остающихся в соединении или неразлучно движущихся вместе с частицами соли, без всякого сомнения, мало, и дело сводится в разбавленном растворе на прямое влияние частичного веса растворенных солей на массу частиц воды, точно так, как при смешении недеятельного газа с частицами посторонних газов. Когда же концентрация увеличивается, два новых влияния действуют вместе с вышеуказанным: химическое отношение соли к воде и взаимное притяжение частиц соли, а потому простота газов теряется, выступают определенные соединения и влияние плотности растворенного тела. Следовательно, чем сильнее разжижен раствор, тем отношения растворенного вещества более приближаются к отношениям веществ в виде газа. А потому изучение плотности (и, вероятно, других свойств) сильно разбавленных растворов должно уяснить многие свойства солей и послужить средством для определения их частичного веса.

§ 129. Кремерс (Pogg. Ann., *104*, 133, 1858; *105*, 360; *111*, 60) двукратно[1] сделал определение плотности растворов *бромистого* и *иодистого лития*, а так как погрешность могла содержаться и в новых его определениях, то мы приводим те и другие. Плотности d даны при $\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$:

---

[1] Причиною служило сомнение в приемах анализа и в числах, особенно для бромистого лития, потому что (§ 5) объем раствора LiBr оказался, при равной массе воды, более объема эквивалентного NaBr. Это должно служить одним из поводов исследовать не объемы, а прямо уд. веса.

LiBr				LiJ			
c	d	c	d	c	d	c	d
18.3	1.1173	22.8	1.1414	23.4	1.1611	26.9	1.1756
37.8	1.2267	47.8	1.2713	49.3	1.3171	56.5	1.3507
60.2	1.3366	78.7	1.4075	78.3	1.4700	93.4	1.5319
84.1	1.4405	112.7	1.5358	112.5	1.6278	125.9	1.6709
110.2	1.5424	149.8	1.6554	142.1	1.7495		

	$\frac{19.5°}{19.5°}$	0°	40°	60°	80°	100°	p[1]
LiBr,	$d =$ 1.1252	$v =$ 0.99599	1.00663	1.01512	1.02534	1.03717	16.5%
	1.2713	453	689	1473	2362	3345	31.9
	1.3872	380	717	1471	2293	3173	41.8
	1.5478	304	753	1509	2297	3116	53.2
LiJ,	$d =$ 1.1656	$v =$ 0.99533	1.00750	1.01680	1.02794	1.04066	19.6%
	1.3260	339	846	1788	2848	4009	33.8
	1.4646	233	890	1842	2871	3953	43.6
	1.6052	170	924	1870	2864	3881	51.7
	1.7971	—	946	1885	2839	3799	60.9

Ф. Кольрауш для LiJ определил (Wied. Ann., 4, 1879):

% LiJ =	5.28	10.56	21.09	25.26
$s\frac{t°}{4°}$	17.3° = 1.0384	17.1° = 1.081	18.0° = 1.174	21.5° = 1.215

Отсюда получаем, по способам вышеописанным, для LiBr:

	$p =$ 10	20	30	40	50	60% LiBr
Кремерс $s\frac{15°}{4°} =$	10713	11538	12492	13582	14984	16582
Параболы	10710	11541	12484	13583	14983	16583
$\frac{ds}{dp}$ 15° =	77.4	88.7	100.0	129.9	150.0	170.1
$\frac{ds}{dt}$ 15° =	—2.1	—2.8	—3.5	—4.3	—5.2	—6.1

[1] Процентные содержания найдены мною из уд. веса по среднему результату отношений уд. веса к составу, а для LiJ две концентрации даны самим Кремерсом по определению.

Уд. веса выражаются двумя параболами, гранью которых служит $LiBr8H^2O = 37.66\%$. Соединение это так же составлено, как предельное соединение растворов хлористого лития (§ 113). Уд. вес $LiBr8H^2O = 13284$.

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 66.13p + 0.565p^2; \qquad \text{LiBr (I)}$$

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 49.61p + 1.004p^2. \qquad \text{LiBr(II)}$$

Сравнительно с LiCl особенно ясно увеличились коэффициенты B (при p^2) обеих парабол. Для (I) увеличился и A, а для (II) остался почти таким же, как у LiCl. Производная $\frac{ds}{dp}$ сильно увеличилась, а $\frac{ds}{dt}$ для тех же уд. весов получилась почти та же самая, хотя при одинаковых p возросла, но мало, так что и здесь, как у LiCl, расширение сравнительно с другими растворами мало, так что в расширении, по-видимому, играет главную роль металлическая часть солей. Так, мы видели у кислот (металл = H) близкие $\frac{ds}{dt}$, у солей тяжелых металлов особенно значительные, у легких малые $\frac{ds}{dt}$. Этот предмет сам по себе заслуживает большого внимания, но я могу здесь коснуться его лишь вскользь.

Для иодистого лития из данных выводится:

	$p=$	10	20	30	40	50	55% LiJ
Кремерс	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10742	11672	12792	14062	15641	16612
Кольрауш	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10767	11654	—	—	—	—
Параболы		10742	11672	12782	14072	15596	16651
	$\frac{ds}{dp}15^\circ=$	84	102	120	138	202	220
	$\frac{ds}{dt}15^\circ=$	−2.2	−3.3	−4.4	−5.4	−6.8	−7.6

Растворы LiJ также должны быть выражены двумя параболами, и если взять одни определения Кремерса, то должно принять пере-

сечение парабол около $LiJ + 8H^2O = 48.20\%$, тогда $s = 15264$. Чрез введение определений Кольрауша точность применимости обеих парабол становится меньшею, и потому я ограничился определениями Кремерса:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 66.0p + 0.900p^2; \qquad \text{LiJ (I)}$$

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 22.08p + 1.800p^2. \qquad \text{LiJ (II)}$$

Так как $\frac{ds}{dp}$ здесь имеет значительную величину, то разность расчета от опыта имеет малое значение относительно состава. Так, разность для 50% в уд. весе $= 45$, она отвечает разности состава только на 0.22%, а два ряда определений Кремерса представляют гораздо меньшую точность. По отношению к полученным параболам примечательно, во-первых, то, что для (I) коэффициент A ($= 66.0$) почти такой же, как в параболе (I) LiBr; во-вторых, коэффициент A в (II) опять вышел меньше, чем в (I), как это видим у LiCl и LiBr; в-третьих, место встречи парабол отвечает здесь, как у LiCl и LiBr, соединению с $8H^2O$, и, в-четвертых, коэффициент B, как у LiBr, в (II) почти вдвое более, чем в (I). Температурные изменения плотности $\frac{ds}{dt}$ здесь получились большими, чем для LiBr и LiCl, но все же относительно других растворов незначительны.

Частичные веса $LiBr = 87$ и $LiJ = 134$, таковы, что если бы правильность, указанная в прошлом параграфе для хлористых металлов, распространялась на бромистые и иодные, то растворы состава $+ 200H^2O$ должны были бы иметь уд. веса около 1.014 и 1.032, а они в действительности имеют уд. веса 1.015 и 1.0240. Зависит ли эта разность от того, что замеченная правильность для RBr и RJ иная, чем для RCl, или только от того, что изменения уд. веса не строго, а лишь приближенно следуют указанной правильности, — можно решить только при помощи большого числа данных, относящихся к другим бромистым и иодистым металлам.

§ **130.** Для *бромистого аммония* есть несколько отрывочных определений, к которым мы далее обратимся, а у Николя (§ 115) есть три систематических данных:

$p =$	21.28	15.31	10.81% NH^4Br
$d\frac{20^\circ}{20^\circ} =$	1.12976	1.09048	1.06265
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	11292	10898	10619

Там же у Николя есть данные для *иодистого аммония*:

$p =$	18.58	10.92	6.71% NH^4J
$d\frac{20^\circ}{20^\circ} =$	1.12631	1.07118	1.0394
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	11257	10705	10387

Для этой соли есть еще систематические определения Кольрауша (§ 129):

$p = 10.01$	20.0	50% NH^4J
$\frac{17.4^\circ}{4^\circ} = 1.0654$	$\frac{17.8^\circ}{4^\circ} = 1.140$	$16.7^\circ = 1.442$
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10659$	11408	14429

Для приведения к 15° я взял $\frac{ds}{dt}$ растворов LiBr и LiJ при том же уд. весе.

Фавр и Вальсон (С. r., *77*, 802, 1873) дают плотности при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$: 1) 1.0520 для раствора NH^4Br, содержащего на 1000 г воды 98 г соли, т. е. $p = 8.19$. Следовательно, $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.0510$. 2) 1.0847 для раствора NH^4J, для которого $c = 14.5$, потому $p = 12.7\%$ и $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.0837$. 3) Те же авторы дали плотность при $\frac{15^\circ}{15^\circ} = 1.0214$ для раствора, содержащего на 1000 г воды 37 г *фтористого аммония*, следовательно,

$p = 3.5\%$ и $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.0204$. Заметим, что раствор этот имеет больший уд. вес, чем эквивалентный раствор NH^4Cl ($d\ \frac{15^\circ}{15^\circ} = 1.0157$, по Фавру и Вальсону).

Томсен (Thermochemische Untersuchungen, Bd. I, стр. 51) дает при $\frac{18^\circ}{18^\circ}$ плотность растворов: 1) $NH^4Br + 200H^2O$ ($= 2.65\%$) $= 1.0154$, следовательно, $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.0146$; 2) $NH^4J + 200H^2O$ (3.87%) $= 1.0248$, следовательно, $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.0241$.

Для обеих солей Оствальд (J. pr. Ch., *18*, 328, 1878) дает следующие данные: 4.9% NH^4Br, $\frac{20^\circ}{20^\circ} = \frac{1}{0.974487} = 1.02619$ (среднее из трех определений), а потому при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ $s = 1.0256$. Для раствора, содержащего 7.25% NH^4J, $d\ \frac{20^\circ}{20^\circ} = \frac{1}{0.953985} = 1.04823$, а потому при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ $s = 1.0475$.

Придавая данным Николя в три раза больший вес, чем остальным в отдельности, но приняв все вышеприведенные данные, кроме данного Кольрауша для 50% NH^4J (так как оно одно очень удалено от всех остальных), получаем:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 52.76p + 0.404p^2; \qquad NH^4Br$$

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 53.05p + 0.835p^2. \qquad NH^4J$$

Здесь, как у галоидных солей лития, замена хлора бромом и иодом ведет к тому, что *A*, а особенно *B* в параболе возрастают и притом у NH^4J коэффициент *A* почти такой же, как у NH^4Br. Быстрое возрастание коэффициента *B* ведет к тому, что у NH^4Cl он отрицательный ($= -0.085$), хотя и малый, у NH^4Br уже положительный и довольно значителен по величине, а для NH^4J он уже в два раза более, чем у NH^4Br. Можно даже допустить у NH^4Br коэффициент *B* средний. Тогда бы он был $= -0.085 + \frac{0.835}{2} = 0.38$, в действительности же он $= 0.40$.

§ **131.** Для *бромистого натрия* Кремерс в первой статье (Pogg. Ann., *95*, 110, 1855), когда еще не исправлял на взвешивание в воздухе, дает следующие плотности:

$c =$	15.08	31.74	49.44	71.36	88.61
$d\,\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} =$	1.1094	1.2175	1.3206	1.4342	1.5136
$p =$	13.1	24.1	33.1	41.6	47%

Для расширения Кремерс дает (Pogg. Ann., *105*, 360, 1858):

$\frac{19.5^\circ}{19.6^\circ}$	0°	40°	60°	80°	100°	p
$d =$ 1.1450	$v =$ 0.99380	1.00852	1.01858	1.03021	1.04347	16.9% NaBr
1.2826	159	1.00980	2032	3178	4421	29.9
1.3885	067	1.01032	2108	3249	4455	38.4
1.5096	—	1.01076	2164	3298	4477	46.8

Расширения эти гораздо больше, чем для LiBr, и уже с увеличением концентрации растут не только при низших температурах, но и при 100°, тогда как у LiBr — уменьшаются.

Николь (§ 130) для $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ определил при 14.92% = 1.12473 и при 11.57% = 1.09567. Взяв данные до 30% из среднего вывода, получим:

$$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 74.66p + 0.655p^2: \qquad \text{NaBr}$$

$\frac{15^\circ}{4^\circ}$	$p =$ 10	15	20	25	30% NaBr
Кремерс	10807	11259	11745	12270	12819
Николь	10811	11245	—	—	—
Парабола	10804	11259	11747	12268	12821
$\frac{ds}{dt}$ 15° =	—3.5	—3.8	—4.5	—5.0	—5.6

Выше 30%, по-видимому, требуется другая парабола, но числа Кремерса недостаточны для ее определения.

Для *иодистого натрия* Кремерс дал плотности (приведены к пустоте) в «Poggendorffs Annalen», *104*, 133, 1858, а расширения — в «Poggendorffs Annalen», *108*, 115, 1859:

$c=$	24.5[1]	50.2	79.4	115.6	149.7
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=$	1.1752	1.3362	1.4962	1.6659	1.8047
$p=$	19.7	33.4	44.3	53.7	60.0

$\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	0°	40°	60°	80°	100°	p
$d=1.2234$	$v=0.99272$	1.00942	1.02021	1.03257	1.04612	24.1% NaJ
1.4155	030	1104	2264	3514	4840	38.9
1.5942	98934	1169	2366	3614	4917	50.0
1.7603	918	1179	2382	3621	4887	58.0

Расширение растворов NaJ много превышает предшествующие. Ф. Кольрауш определил (§ 129):

$p=$	5.00	9.99	19.99	40.00% NaJ
$\frac{t^\circ}{4^\circ}s$	17.9° = 1.0374	17.7° = 1.0803	18.2° = 1.173	18.4° = 1.412

Николь (l. c.) дает:

$p=$	27.5	18.54	12.75	% NaJ
$d\frac{20^\circ}{20^\circ}=$	1.2649	1.16626	1.11138	

Отсюда получаем:

$p=$	10	20	30	40	50	60% NaJ
$\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Кремерс	—	1.1783	1.2933	1.4311	1.5963	1.8062
Кольрауш	1.0812	1.1746	1.2866	1.4146	—	—
Николь	1.0843	1.1829	1.2934	—	—	—
Парабола	10831	11819	12958	14246	—	—
$\frac{ds}{dt}=$	−2.9	−4.3	−5.8	−7.5	−8.7	−10.1

[1] Очевидно, что Кремерс мало интересовался слабыми растворами и прямо начинал с довольно концентрированных. Его капитальные работы должны быть восполнены именно для слабых растворов.

Парабола, применимая до 40%, получена из среднего результата, но отдельные наблюдатели здесь мало согласны между собою:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9992+76.35p+0.75p^2. \qquad \mathrm{NaJ}$$

Данные Кремерса для 50 и 60% заставляют думать, что далее необходима другая парабола.

Как и у предшествующих солей, здесь A почти одинаково, но более, чем у NaCl, а B возрастает при переходе от NaCl к NaBr и NaJ.

§ **132**. Растворы KBr, а особенно KJ, более изучены, чем натровые соли. Для *бромистого калия* Кремерс в первой своей статье (§ 131) дал:

$c=$	11.22	23.48	36.37	51.70	65.29
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=$	1.0755	1.1505	1.2222	1.2995	1.3618
$p=$	10.1	19.0	26.7	34.1	39.5

$\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	0°	40°	60°	80°	100°	p
$d=1.1359$	$v=0.99487$	1.00784	1.01746	1.02881	1.04185	17.4
1.2476	327	854	1825	2924	4142	29.3
1.3407	—	895	1860	2933	4094	37.8

Расширение это менее, чем у NaBr, как для KCl менее, чем у NaCl. Кольрауш (§ 131) определил:

$p=$	4.99	9.98	20.50	29.47	36.15
	15.4° = 1.0351	15.6° = 1.0738	15.5° = 1.1626	14.3° = 1.2506	15.2° = 1.3214

Николь (§ 131):

$p=$	22.04	14.37	8.96
$d\frac{20^\circ}{20^\circ}=$	1.17968	1.11317	1.06702

Отсюда [при p] =	10	20	30	35% KBr
$\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Кремерс	10742	11588	12545	13078
Кольрауш	10751	11602	12559	13076
Николь	10749	11609	—	—
Парабола	10744	11599	12555	13072
$\frac{ds}{dp}$ 15° =	80.3	90.5	100.7	105.8
$\frac{ds}{dt}$ =	−2.5	−3.6	−4.6	−5.1

Данные здесь более согласны между собою, а оттого и парабола оказывается им удовлетворяющею лучше, чем предшествующим бромистым и иодистым металлам.

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 70.15p + 0.5097p^2. \qquad \text{KBr}$$

Для растворов *иодистого калия* данных еще более.

Кремерс (l. c.) получил:

c =	22.06	46.17	77.08	112.11	143.88
$\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$ =	1.1494	1.2916	1.4480	1.5960	1.7105
p =	18.1	31.6	43.5	52.9	59.0%

$\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	0°	40°	60°	80°	100°	p	
d = 1.1856	v = 0.99422	1.00843	1.01856	1.03039	1.04388	22.0	−3.9
1.3445	231	959	2017	3195	4500	36.0	−5.5
1.5144	127	1016	2090	3247	4487	48.1	−7.0
1.6822	—	22	85	02	4376	57.6	−8.3

Г. Шифф (§ 22) определил:

p =	45.04	30.02	20.02	15.01	10.01	5.005
$d\frac{21^\circ}{21^\circ}$ =	1.4829	1.2786	1.1713	1.1232	1.0789	1.0380

Так как данные Шиффа явственно выше всех остальных, то они не введены в расчет параболы. Кольрауш (§ 129) находит:

p =	5.03	10.12	20.0	30.0	40.0	55.0
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}$ =	1.0369	1.0780	1.1680	1.272	1.396	1.632
t =	16.5°	15.1°	17.8°	20.0°	19.1°	16.0°

Гротриан (§ 124):

	$p = 1.044$		5.00	
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}$	$17.6^\circ = 1.0062$;	$19.7^\circ = 1.0059$;	$17.9^\circ = 1.0363$;	$20.2^\circ = 1.0357$

Николь (§ 131):

$p =$	23.09	26.00	7.81
$d\frac{20^\circ}{20^\circ} =$	1.19977	1.12929	1.06127

$p =$	10	20	30	40	50	55% KJ
$\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Кремерс	—	11671	12731	13964	15476	16327
Кольрауш	10769	11691	12744	13985	—	16328
Николь	10782	11693	—	—	—	—
Парабола	10775	11689	12735	13946	15478	16326
$\frac{ds}{dp}\,15^\circ =$	84.9	98.0	111.1	142	164	175
$\frac{ds}{dt}\,15^\circ =$	—2.5	—3.7	—4.8	—6.0	—7.2	—7.9

Требуются две параболы, их грань лежит, по-видимому, около $KJ + 15H^2O = 38.07\%$, $s = 13675$.

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 71.72p + 0.657p^2; \quad KJ \ (I)$$
$$9992 + 55.28p + 1.089p^2. \quad KJ \ (II)$$

§ **133.** Чтобы облегчить обзор отношения бромистых и иодистых соединений Ca, Sr, Ba и Mg, Zn, Cd, сперва приводятся данные для расширения растворов этих солей, исследованных Кремерсом (Pogg. Ann., *105*, 360, 1858; *108*, 115, 1859; *3*, 60, 1860). По его данным определяем: процентное содержание p солей, разность уд. веса при 0 и 40° или $s_0 - s_{40}$ и производную $\frac{ds}{dt}$ [1] при 15°, так как они дают возможность сличения изменений

[1] Эта производная имеет знак минус, который для удобства печати везде отброшен.

$d\frac{19.5°}{19.5°}$	v 0°	40°	60°	80°	100°	p%	$s_0 - s_{40}$	$\frac{ds}{dt}$ 15°
	Бромистый магний					$MgBr^2$		
1.1561	0.99564	1.00686	1.01531	1.02547	1.03715	16.8	130	3.1
1.2847	451	709	1508	2420	3432	28.0	161	3.8
1.3774	412	714	1480	2332	3249	35.1	180	4.3
1.4748	394	702	1439	2237	3078	41.4	193	4.7
1.5826	398	679	1376	2115	2881	47.8	202	5.1
	Бромистый цинк					$ZnBr^2$		
1.1849	0.99419	1.00906	1.02052	1.03421	1.05011	18.3	179	4.0
1.3519	120	1.01132	2421	3890	5526	30.9	271	6.5
1.5276	0.98980	1228	2561	4042	5640	43.2	342	8.3
1.7082	913	1268	2608	4066	5623	52.7	402	9.8
1.8525	880	1281	2620	4056	5573	59.1	444	11.9
2.1027	842	1296	2622	4016	5456	68.1	516	12.8
	Бромистый кадмий[1]					$CdBr^2$		
1.2570	0.99426	1.00872	1.01944	1.03216	1.04665	24.8	154	4.0
1.4430	226	1.01013	2172	3481	4942	37.8	257	6.0
1.6413	—	1122	2341	3690	5157	48.1	—	8.8
	Иодистый магний					MgJ^2		
1.1982	0.99496	1.00762	1.01697	1.02797	1.04050	20.3	152	3.4
1.4045	310	846	1780	2806	3918	35.7	216	5.2
1.5320	262	859	1772	2753	3794	43.3	244	6.0
1.7192	255	837	1699	2608	3546	52.3	271	6.7
1.8340	—	803	1628	2482	3354	57.1	—	7.1
	Иодистый цинк					ZnJ^2		
1.2420	0.99403	1.00877	1.01960	1.03249	1.04751	23.1	183	4.2
1.5121	053	1.01157	2461	3914	5522	42.6	318	7.7
1.7871	0.98913	1278	2658	4161	5766	56.3	423	10.3
1.9746	8841	1332	2744	4247	5823	63.5	491	12.0
2.3976	8736	1392	2815	4269	5756	76.0	636	15.8
	Иодистый кадмий					CdJ^2		
1.3096	0.99461	1.00863	1.01935	1.03218	1.04667	29.3	183	4.1
1.5923	—	1.01027	2198	3523	4995	45.9	—	7.9

[1] Для растворов бромистого и иодистого кадмия Гротриан (§ 124) дает также некоторые, но очень в узком размере температур, сведения об изменении уд. веса. Его числа мы далее приведем.

$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	v 0°	40°	60°	80°	100°	p%	$s_0 - s_\omega$	$\frac{ds}{dt}$ 15°
	Бромистый кальций					$CaBr^2$		
1.1406	0.99521	1.00752	1.01671	1.02767	1.04016	15.2	140	2.9
1.2820	308	845	1775	2813	3947	27.4	197	4.8
1.4018	191	900	1845	2853	3917	36.2	240	5.9
1.5160	119	949	1897	2885	3908	43.3	277	6.9
1.6153	085	969	1920	2896	3881	48.8	304	7.6
1.7554	076 [1]	965	1909	2866	3822	56.1	331	8.3
	Бромистый стронций					$SrBr^2$		
1.2059	0.99436	1.00799	1.01748	1.02859	1.04122	20.4	165	3.8
1.4273	217	909	1878	2935	4076	36.2	241	5.9
1.6028	141	952	1930	2953	4034	45.9	290	7.2
	Бромистый барий					$BaBr^2$		
1.2490	0.99395	1.00823	1.01790	1.02910	1.04178	24.2	178	4.2
1.4710	190	938	1938	3027	4201	39.1	256	6.3
1.6639	097	997	2014	3086	4209	49.0	316	7.8
	Иодистый кальций					CaJ^2		
1.2377	0.99374	1.00854	1.01851	1.02991	1.04273	23.6	183	4.3
1.4905	111	998	2043	3151	4340	40.9	281	6.9
1.6529	035	1.01043	2099	3187	4303	49.1	331	8.3
1.9168	009	1034	2043	3061	4082	60.4	388	9.8
	Иодистый стронций					SrJ^2		
1.2342	0.99389	1.00854	1.01866	1.03037	1.04340	22.9	180	4.2
1.4513	166	986	2042	3195	4435	37.6	263	6.4
1.6753	056	1.01052	2130	3255	4425	49.2	334	8.3
1.8783	028	1052	2115	3205	4314	57.3	379	9.4
2.0607	—	1046	2076	3129	4174	63.5	—	10.4
	Иодистый барий					BaJ^2		
1.3696	0.99256	1.00940	1.01990	1.03164	1.04450	32.4	230	5.5
1.6251	062	1.01059	2154	3323	4541	46.5	324	8.0
1.8526	0.98988	1099	2211	3357	4520	55.8	392	9.8
2.0487	—	1114	2209	3327	4435	62.5	—	11.0

[1] Для этого раствора $CaBr^2$ (равно как для 60.4% CaJ^2) производная $\frac{ds}{dt}$ уменьшается при переходе от 15 к 20°, а не увеличивается, как в других растворах и в воде. Такое же явление существует для ртути, для крепкой серной кислоты и некоторых других жидкостей.

уд. веса разных растворов.[1] Напомним, что объем при 19.5° Кремерс во всех своих определениях принимает = 1.

Для того чтобы уяснить некоторые стороны предмета: 1) привожу данные того же Кремерса (Pogg. Ann., *114*, 41, 1861) для расширения воды, располагая их точно так, как и предшествующие:

1.0000 | 0.99845 1.00612 1.01530 1.02722 1.04135 | 0% | 76.5 [2] | 1.5

2) представляю, для примера, полные выражения изменения уд. веса первых двух растворов бромистого кадмия, разочтенные по данным Кремерса, подобно тому как в § 98. Сличая с расширением воды, видно, что объемы этих растворов, как у NaCl (§ 16) и многих других растворов, *более* чем объемы воды при той же температуре. А для того чтобы сличение было более полным, рассчитываем модули расширения при 0, 20, 60 и 100°:

% $CdBr^2$	$\frac{S_t}{4^\circ} = S_0 - Dt - Et^2$		0°	20°	60°	100°
24.8	$12618 - 3.05t - 0.0325t^2$	$10000k =$	2.4	3.5	5.5	7.6
37.8	$14518 - 5.20t - 0.0276t^2$		5.2	6.3	8.5	10.7

Так как модуль расширения $k = -\frac{ds}{S_0 dt}$, а S_0 для воды очень близко к 1, то для нее $k = -\frac{ds}{dt}$, следовательно, 10 000 k для нее (§ 12) при 0° = −0.65, при 20° = 2.1 при 60° = 5.2 и при 100° = 7.1, а потому для растворов, подобных $CdBr^2$, определитель расширения не только при низких температурах выше водного, но и при высших температурах, следовательно, нет от 0 до 100° температуры, при которой k для воды и раствора одинаков (§ 17). 3) Другой тип представляют растворы, подобные $MgBr^2$, для которых объемы при 100° менее, чем для воды (1.041), но и для них

[1] Так как S_t можно принять $= S_0 - at - bt^2$, то $s_0 - s_{40} = 40\ (a + b \cdot 40)$, а $\frac{ds}{dt}\ 15° = -(a + b \cdot 60)$, следовательно, зная s_0, определим по $s_0 - s_{40}$ и по $\frac{ds}{dt}$ все расширение, а разделяя $\frac{ds}{dt}$ на s_0, получим модуль расширения.

[2] По совокупности новых данных (§ 12) эта разность = 75.1.

при низших температурах объемы более, чем для воды. Разность зависит только от того, что для подобных растворов ниже 100° лежит та характерная температура, при которой определитель расширения раствора приравнивается с водным. Для примера представляю полное расширение двух крайних растворов бромистого магния:

% $MgBr^2$	$S_t = S_0 - Dt - Et^2$		0°	20°	60°	100°
16.8	$11593 - 2.4t - 0.0225t^2$	$10000k =$	2.1	2.9	4.5	6.1
47.8	$15896 - 4.95t - 0.0044t^2$		5.0	5.1	5.5	5.8

Здесь явление то же, что для растворов NaCl (гл. II) или для растворов серной кислоты (гл. III), тогда как растворы первого рода отвечают растворам спирта или других сильно расширяющихся веществ. Это различие выступает, сравнивая вышеприведенные соединения магния с соединениями Zn и Cd, или, например, $SrBr^2$ с SrJ^2. Очевидно, что на расширение соляных растворов имеет влияние не только металл, но и галоид, и что соединения Li или Mg расширяются слабее, чем Na или Zn, а соединения Cl слабее, чем Br, а эти менее, чем иодистые. Однако при равных процентных содержаниях растворы бромистых Ca, Sr и Ba имеют почти тождественные $\frac{ds}{dt}$ при 15—20° и притом очень близкие к тем же величинам, отвечающим хлористым Ca, Sr, Ba. Иодистые их соли дают $\frac{ds}{dt}$ немного больше. Этот предмет, полный большого самостоятельного интереса, рассматривается мною здесь лишь попутно, и, быть может, я обращусь к нему в другом исследовании. Теперь же замечу, что вес частицы не имеет прямого и общего влияния на величину расширения растворов, что особенно ясно видно, если сравнить близкие по частичному весу вещества, например $CdBr^2 = 272$ с $MgJ^2 = 278$ или $BaBr^2 = 277$ с $CaJ^2 = 294$. Если во втором сравнении еще есть близость чисел, то в первом ее вовсе нет, потому что растворы $CdBr^2$ расширяются более, чем вода, или относятся к первому разряду растворов, а MgJ^2 — ко второму.

Числа двух последних столбцов, назначенных для практического пользования ими при поправке уд. веса на температуру раствора,[1] представляя в известной форме полные данные для измерения расширения растворов, показывают ясно, что соляные растворы, как спиртовые (§ 88), представляют производную $\frac{ds}{dt}$, изменяющуюся параболически в зависимости от перемены состава. Так, например, для растворов $MgBr^2$ разность $s_0 - s_{40}$ (а она равна $40\frac{ds}{dt}$ при 20°) или $\triangle$ изменяется по параболе: $\triangle = 75 + 3.67p - 0.0205p^2$. Но подобные параболы для всех упомянутых растворов столь близки к прямым линиям, что в практическом применении можно считать с достаточною точностию зависимость прямолинейною, особенно для получения промежуточных значений. Так, для слабых растворов, которые не исследованы Кремерсом, можно получить с достаточною достоверностию значения $\frac{ds}{dt}$, судя по величине этой производной для воды (при 15° = —1.5, при 20° = —2.1) и для слабейшего из наблюденных растворов.

Последнее замечание, которое считаю необходимым сделать, состоит в том, что по мере увеличения концентрации рассмотренных растворов производная $\frac{ds}{dt}$, быстро возрастающая у воды с температурою, становится более постоянною. Так, например, для воды при 15° = —1.5, при 20° = —2.1, а для 30.9%-го раствора $ZnBr^2$ при 15° = —4.0, при 20° = —4.5, для 68.1%-го раствора при 15° = —12.8, при 20° = —12.9. Следовательно, здесь повторяется то же, что мы видели как для растворов NaCl (§ 20), так и в растворах спирта (§ 88), потому что в этих последних величина E по мере увеличения концентрации приближается к нулю. А потому большое непостоянство $\frac{ds}{dt}$ водяных растворов, очевидно, зависит от содержания

[1] Величина $\frac{ds}{dt}$ при 15° прямо дает изменение уд. веса на 1° около 15°, и величина $s_0 - s_{40}$ дает при делении на 40 значение $\frac{ds}{dt}$ при 20°, а около этих температур и производятся определения уд. веса.

воды, и мне кажется, что дальнейшею подробною разработкою предмета возможно уяснить причину этого непостоянства.

§ **134**. Кремерс. (Pogg. Ann., *104*, 133, 1858 и в мемуарах, упомянутых в § 133) дал плотности d при $\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$ для $MgBr^2$:

$c=$	12.2	20.2	24.5	38.3	38.9	64.22	88.6	91.5
$d=$	1.0965	1.1561	1.1864	1.2811	1.2847	1.4386	1.5693	1.5826
$p=$	10.9	16.8	19.7	27.7	28.0	39.1	47.0	47.8

Для *бромистого цинка* есть два ряда определений:

$c=$	20.6	42.6	91.4	150.3	224.7	318.3	(A)
$d=$	1.1715	1.3270	1.6101	1.8797	2.1441	2.3914	(A)
$p=$	17.1	29.9	47.8	60.0	69.2	76.1% $ZnBr^2$	(A)
$c=$	22.4	44.6	76.0	111.2	144.4	213.0	(B)
$d=$	1.1849	1.3519	1.5276	1.7082	1.8525	2.1027	(B)
$p=$	18.3	30.9	43.2	52.6	59.1	68.1	(B)

Так как оба ряда наблюдений относятся к растворам почти одинаковой концентрации, то я воспользовался ими для суждения о степени точности определений Кремерса. Для этой цели оба ряда интерполированы отдельно, и они дали:

$p=$	20	30	40	50	60% $ZnBr^2$	
$d=$	1.2068	1.3372	1.4856	1.6520	1.8797	(A)
$d=$	1.2060	1.3392	1.4841	1.6548	1.8778	(B)

Разность достигает до ± 28, а так как $\frac{ds}{dp}$ здесь около 150, то разность уд. весов ограничивается 0.2%, а следовательно, вероятно не превосходит 0.5%. А потому парабола должна приближаться к среднему выводу с точностию до 0.3% или до ± 40, и надо думать, что не более как такова точность в процентах определений Кремерса, касающихся большинства вышеприведенных галоидных солей. Причину погрешности, доходящей до 0.3, даже, вероятно, до 0.5%, нельзя искать в определении плотностей и их изменений от температуры, а должно видеть в способах приготовления и анализа. Сам Кремерс видел погрешности, от этого

происходящие, и не раз в продолжение своего капитального и продолжительного исследования возвращался к их рассмотрению.

Так, например в «Poggendorffs Annalen» (*108*, 140, 1859) он прямо указал, что его бромистый цинк был по способу приготовления не вполне чист, а именно, на 100 эквивалентов соли он содержит 104.2 эквивалента цинка.

В некоторых случаях, однако, вероятно существуют погрешности, превосходящие вышеуказанные.

Для *бромистого кадмия* Кремерс получил:

	$c=29.8$, $p=23.0$	$c=64.9$, $p=39.4$	$c=94.1$, $p=49.0$
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=$	1.2337	1.4690	1.6496

Для той же соли Гротриан (§ 124) определил s при $\frac{t^\circ}{4^\circ}$:

$\%\,CdBr^2=$	1.01	5.07	10.10
	17.7° = 1.0073	18.4° = 1.0436	17.9° = 1.0916
	20.0° = 1.0069	20.1° = 1.0430	19.8° = 1.0910
$\%\,CdBr^2=$	20.11	29.95	42.99
	17.9° = 1.2004	17.8° = 1.3289	17.7° = 1.5466
	20.3° = 1.1995	19.8° = 1.3278	19.8° = 1.5449

Для *иодистого магния* Кремерс[1] дает при $\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$

$c=$	14.2	25.5	28.5	48.6	70.6	100.5	109.6	133.1
$d=$	1.1121	1.1982	1.2185	1.3563	1.4945	1.6623	1.7192	1.8340
$p=$	12.4	20.3	22.2	32.7	41.4	50.1	52.3	57.1

Для *иодистого цинка* ZnJ^2 он же дает:

$c=$	21.5	30.0	46.4	85.0	126.3	129.0	232.0	316.6
$d=$	1.1715	1.2340	1.3486	1.5780	1.7815	1.7871	2.1853	2.3976
$p=$	17.7	23.1	31.8	46.0	55.8	56.3	69.0	76.0 %

[1] Часть этих определений сделана в 1858, другая в 1860 г. при определении расширения. Но тогда часть изученных растворов служила только для определения уд. веса и расширения, а состав этих растворов найден интерполяцией. Такие растворы я здесь в расчет не ввожу.

Для *иодистого кадмия* Кремерс дает:

$c=$	21.4	43.7	88.5
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=$	1.1681	1.3286	1.6139
$p=$	17.7	30.4	47.0% CdJ^2

Для той же соли Гротриан (l. c.) определил:

$p=1.017$	4.87	10.03	14.67	19.54
$17.4^\circ=1.0074$	$20.6^\circ=10402$	$19.4^\circ=10880$	$21.9^\circ=1.1341$	$18.7^\circ=1.1888$
$20.4^\circ=1.0068$	$23.6^\circ=10390$	$23.3^\circ=10868$	$28.5^\circ=1.1321$	$22.7^\circ=1.1872$

$p=29.60$	40.03	44.13
$18.7^\circ=1.3168$	$17.8^\circ=1.4822$	$17.3^\circ=1.5581$
$24.7^\circ=1.3139$	$24.3^\circ=1.4781$	$22.3^\circ=1.5544$

Р. Э. Ленц (Mém. Acad. Sci. St.-Petersb, *30.*, № 39, 1882) состав выражает q' числом граммовых частиц на литр раствора при 18°, и я думаю, хотя мне осталось не ясным, что уд. веса растворов даны при $\frac{18^\circ}{4^\circ}$ в пустоте:

$q'=0.2468$, $p=8.40$	$q'=0.5016$, $p=16.11$	$q'=0.9731$, $p=27.34$
$s\frac{18^\circ}{4^\circ}=1.075$	1.139	1.303

Для того чтобы сличить показания трех наблюдателей, я определил для 27.34% CdJ^2 уд. веса при $\frac{18^\circ}{4^\circ}$ по данным Кремерса и Гротриана, оказались интерполированием уд. веса: 1.286 и 1.287. Они столь значительно отличаются от числа, найденного Р. Э. Ленцем, что я не считаю возможным принять его данные, замечу, что они получены лишь попутно при исследовании гальванопроводности растворов, а показания Кремерса и Гротриана между собою близки. Приведя данные Гротриана к 20° на основании его же определений изменения уд. веса и интерполируя, получаем:

$p =$	5	10	20	30	40	45% CdJ^2
$s\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	10415	10876	11932	13219	14801	15706
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10426	10888	11948	13241	14834	15745
Парабола	10420	10888	11948	13240	14842	15741
$\frac{ds}{dp}15^\circ =$	89.6	97.8	114.2	147	173	186
$\frac{ds}{dt}15^\circ =$	—1.8	—2.2	—2.8	—4.2	—6.6	—7.7

Для перехода от 20 к 15° применены числа предшествующего параграфа, считая изменение $\frac{ds}{dt}$ пропорциональным p в пределе отдельных парабол. Так разочтены и $\frac{ds}{dt}$ при 15°, приведенные в этой таблице. Оказалось необходимым применить две параболы, гранью которых служит соединение $CdJ^2 + 60H^2O = 25.31\%$ CdJ^2, уд. вес которого при $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 12577$:

$$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 81.4p + 0.82p^2; \qquad CdJ^2 \quad (I)$$

$$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 69.25p + 1.30p^2. \qquad CdJ^2 \quad (II)$$

Из сопоставления видно, что расчет по двум параболам совершенно отвечает наблюдениям. И надо думать, судя по стройности данных, что исследование Гротриана для CdJ^2 соответствует в большей мере действительности, чем большинство данных Кремерса для рассматриваемых галоидных солей. Не подлежит сомнению, что все галоидные соли цинка и кадмия в растворах выражаются двумя параболами. Так, для бромистого цинка пределом парабол служит соединение $ZnBr^2 12H^2O$. Что же касается до растворов $MgBr^2$ и MgJ^2, то хотя для хлористого магния можно было ограничиться (§ 117) одною параболою, для бромистого и иодистого, судя по данным Кремерса, необходимо принять две параболы. Хотя параболы для всех вышеупомянутых солей по данным Кремерса мною найдены, но так как в основных данных есть, без

сомнения, довольно значительная погрешность, то я не считаю надобным приводить их все. И лишь для примера остановлюсь над бромистым цинком, взяв среднее для обоих рядов (A) и (B):

$p =$	10	20	30	40	50	60	70
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10939	12065	13389	14860	1655	18807	21786
Парабола	10938	12066	13376	14868	16542	18904	21684
$\frac{ds}{dp}15^\circ =$	104	123	140	158	176	260	297
$\frac{ds}{dt}15^\circ =$	—2.5	—4.4	—6.3	—7.9	—9.3	—11.1	—12.8

Параболы (I) и (II) имеют гранью $ZnBr^2 12H^2O = 51.02\%$ $ZnBr^2$, и этому соединению отвечает $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 16723$:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 85.54p + 0.909p^2; \qquad ZnBr^2 \quad (I)$$

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 37.53p + 1.850p^2. \qquad ZnBr^2 \quad (II)$$

Разность расчета от наблюдения не превосходит 0.4%, а потому в пределе погрешностей параболы удовлетворяют наблюдению, и наблюдения, вероятно, не удаляются от действительности далее $\pm 0.5\%$, но так как производные достигают до 300, то в уд. весе получаются отступления значительные, что и заставляет меня отказаться от приведения параболических формул для большинства рассматриваемых галоидных солей.

§ 135. Но я считаю необходимым особо остановиться на растворах двойной соли *иодистого кадмия и калия* K^2CdJ^4, уд. вес которых определен Гротрианом (§ 124), притом при двух температурах,[1] что дает возможность узнать $\frac{ds}{dt}$ и получить $s\frac{15^\circ}{4^\circ}$, что и сделано в прилагаемом своде:

[1] Автор дает и сотые доли градуса, но они влияют лишь на такие доли уд. веса, которые не определяются обычными способами.

$p = 1.006$	5.04	10.14	15.11% K^2CdJ^4
17.7° = 1.0066	16.6° = 1.0390	18.1° = 1.0821	17.7° = 1.1281
19.9° = 61	19.8° = 383	19.7° = 817	19.5° = 1275

25.25	34.96	45.12% K^2CdJ^4
17.5° = 1.2340	17.9° = 1.3553	17.9° = 1.5086
19.7° = 2329	19.4° = 3540	19.8° = 5072

Отсюда находим:

$p =$	5	10	15	25	35	45%
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10389	10817	11281	12325	13577	15093
Парабола	10388	10818	11285	12325	13574	15089
$\frac{ds}{dp}15^\circ =$	82.6	89.8	96.9	111.2	140	162
$\frac{ds}{dt}15^\circ =$	—2.2	—2.9	—3.6	—5.0	—6.5	—7.9

Легко видеть, что одной параболы недостаточно, но до 25% очень точно применима парабола:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 75.47p + 0.714p^2. \qquad K^2CdJ^4 \quad (I)$$

Так как в промежутке от 25 до 35% наблюдений нет, то я считал возможным принять пересечение (I) и (II) около 30%, соединение же $K^2CdJ^4 + 90H^2O$ требует 30.11%, а потому пока нет более подробных исследований изменений плотности, чем наблюдения Гротриана, можно допустить здесь грань параболы (II). Этому соединению отвечает $s = 12912$, а парабола (II) тогда есть следующая:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 63.85p + 1.100p^2. \qquad K^2CdJ^4 \quad (II)$$

Особый интерес растворы двойных солей представляют при сличении их с растворами составляющих солей, здесь KJ и CdJ^2. Для удобства сличения разочтем по предшествующей параболе (I)

уд. вес частичного раствора самой соли, считая ее частичный вес = = 698 и означая чрез v частичный объем раствора:

$$K^2CdJ^4 + 400H^2O = 8.84\% \quad s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.0715, \quad v = 7370.8.$$

Точно так же рассчитываем для иодистого калия и кадмия определенные растворы:

$$KJ + 100H^2O \quad 8.45\%: \quad s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.0645, v = 1847.0;$$

$$CdJ^2 + 200H^2O \quad 9.23\%: \quad s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.0813, v = 3667.8.$$

Если взять количество растворов, формулами выражаемое, а именно, $CdJ^2 + 200H^2O$ и $2(KJ + 100H^2O)$, то при смешении получится раствор двойной соли $K^2CdJ^4 + 400H^2O$. При этом из $3667.8 + 2 \cdot 1847.0$, или из 7361.8 объема произойдет 7370.8 объема, т. е. наступает расширение = 9.0 объема. Оно подобно тому расширению, которое отвечает нейтрализации кислот щелочами, и смысл его, надо думать, тот же (§ 7). Я не умножаю числа отдельных растворов подобного рода, но считаю полезным обратить внимание на то, что в данном случае для двойной соли и для отдельных простых солей замечается такое отношение, что двойная соль имеет почти средние свойства составных своих частей. Так, для K^2CdJ^4 коэффициенты параболы (I) (у всех этих солей 2 параболы) A и B (75.5 и 0.71) — почти средние между соответственными коэффициентами CdJ^2 (81.4 и 0.82) и KJ (71.7 и 0.66), а потому и производные также имеют почти средние величины при равных процентах и те самые уд. веса. Даже грань (I) и (II) у KJ = 38.6%, у CdJ^2 = 25.3%, а у двойной соли промежуток 30.1%; причину этого, между прочим, должно искать, мне кажется, в том, что вес CdJ^2 (= 366) и 2KJ (= 332), между собою дающих двойную соль, почти одинаков.

Мы видели (§ 102), что для растворов HJ потребовалось две параболы и во (II) A менее, а B более, чем в (I). То же явление наблюдается для растворов многих иодистых (частию бромистых) металлов. Для растворов KBr одна парабола, как для HBr, а для

KJ две, как для HJ, и даже грань отвечает одинаковому составу $+15H^2O$. Для CdJ^2 и для двойной соли K^2CdJ^4 опять требуется две параболы. Вероятно, с течением исследований здесь окажется та простота и правильность, какие теперь напрасно было бы искать, по причине малой проверенности существующих данных.

§ 136. Для бромистых и иодистых щелочноземельных металлов существуют систематические определения только одного Кремерса (Pogg. Ann., *90*, 25 и 445, 1856; *103*, 57 и § 133, 1858) плотности d при $\frac{19.5°}{19.5°}$

$CaBr^2$:	$c=$ 17.65	35.43	55.91	70.04	102.56	127.6		
	$d=$ 1.1386	1.2660	1.3983	1.5214	1.6517	1.7554		
$SrBr^2$:	$c=$ 16.15	33.05	49.51	69.57	98.13			
	$d=$ 1.1327	1.2620	1.3784	1.5106	1.6809			
$BaBr^2$:	$c=$ 17.81	38.83	60.92	81.97	104.68			
	$d=$ 1.1440	1.3005	1.4507	1.5816	1.7115			
CaJ^2 :	$c=$ 24.3	30.8	52.7	82.4	96.6	106.6	161.2	
	$d=$ 1.1854	1.2377	1.3786	1.5558	1.6529	1.6845	1.9594	
SrJ^2 :	$c=$ 27.5	29.6	58.4	89.9	96.9	127.9	156.9	174.3
	$d=$ 1.2160	1.2342	1.4329	1.6269	1.6753	1.8349	1.9725	2.0607
BaJ^2 :	$c=$ 27.0	47.8	53.8	85.8	115.6	126.4	146.0	
	$d=$ 1.2157	1.3696	1.4099	1.6186	1.7953	1.8526	1.9535	

Для приготовления этих растворов Кремерс брал растворы галоидных кислот, полученных при действии сероводорода на бром и иод, и насыщал их затем углекислыми солями. Анализ показал, что на 100 эквивалентов иода получилось в растворе 103.5 эквивалента Ca, 101 Sr и 100.8 Ba, т. е. растворы содержали основные соли, а оттого истинные уд. веса будут, вероятно, немного выше наблюденных. Вообще говоря, и в этом ряде солей, как в предшествующем, должно подозревать немалую погрешность. Тем не менее, этот ряд солей, вероятно, все же точнее определен, чем предшествующий. Относя к $\frac{15°}{4°}$ (§ 133) находим, например, для иодистого бария:

$p=$	20	30	40		60% BaJ^2
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=$	1.1996	1.3339	1.4872	1.7050	1.9720
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	11994	13341	14877	17061	19736
Парабола	12013	13339	14875	17054	19746
$\frac{ds}{dp}15^\circ=$	122	144	166	236	288
$\frac{ds}{dt}15^\circ=$	—3.9	—5.2	—6.4	—8.5	—10.6

Две параболы и здесь необходимы. Грань около $BaJ^2+30H^2O=$ $=42.0\%$, когда $s=15208$:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9992+80.0p+1.052p^2; \qquad BaJ^2 \ (I)$$

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9992+34.64p+2.132p^2. \qquad BaJ^2 \ (II)$$

Соответствие расчета с опытом здесь зависит, вероятно, главнейшим образом от того, что соль была чище остальных, тем более, что и иод с давних пор получается сравнительно более чистым, тогда как бром прежде обыкновенно применялся плохо очищенный. Оттого для бромистого бария уже нет столь большого согласия расчета с наблюдением, и я считал возможным привести только тысячные, а не десятитысячные доли уд. веса:[1]

$p=$	10	20	30	40	50% $BaBr^2$
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=$	1.090	1.198	1.330	1.484	1.675
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10895	11980	13300	14845	16760
Парабола	10879	11988	13320	14876	16655
$\frac{ds}{dp}15^\circ=$	100	122	145	167	189
$\frac{ds}{dt}15^\circ=$	—2.6	—3.7	—5.0	—6.4	—7.9

Можно принять здесь и одну параболу:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9992+77.7p+1.115p^2, \qquad BaBr^2$$

[1] Вероятно, погрешности доходят до сотых уд. веса.

если допустить возможность погрешности, доходящей до 0.6%. А так как подобная неуверенность в числах влечет за собою неуверенность вывода, то я предпочитаю ограничиться BaJ^2 и $BaBr^2$, особенно потому, что для солей Ca и Sr анализы Кремерса уже указывают немалые погрешности.

Присовокупим сюда еще данные Гротриана (§ 124) для двух растворов *бромистой ртути* $HgBr^2$:

$p=$	0.233		0.422% $HgBr^2$
18.0° = 1.0007,	20.9° = 1.0001;	18.2° = 1.0025,	20.4° = 1.0020

§ **137.** Соответственно с тем, что в § 128 было дано для хлористых металлов, приводим значение уд. весов для соединений частиц иодистых и бромистых металлов с $200H^2O$. Для тех солей, для которых в предшествующих параграфах не дано парабол, например $MgBr^2$, $ZnBr^2$, параболы находились по растворам наименьшей концентрации и вводились все необходимые поправки для приведения к $\frac{15°}{4°}$. Однако здесь я привожу не 4, а только 3 десятичных. Для $CdBr^2$ и CdJ^2 взяты данные Гротриана, потому что он дает уд. веса слабых растворов, каких нет у Кремерса:

$+200H^2O$	$s\frac{15°}{4°}$	p	$+200H^2O$	$s\frac{15°}{4°}$	p
HBr = 81	1.0136	2.20	HJ = 128	1.0238	3.43
LiBr = 87	1.0151	2.36	LiJ = 134	1.0241	3.59
NaBr = 103	1.0203	2.76	NaJ = 150	1.0309	4.00
KBr = 119	1.0222	3.20	KJ = 166	1.0321	4.41
$MgBr^2$ = 184	1.040	4.86	MgJ^2 = 278	1.059	7.17
$CdBr^2$ = 200	1.044	5.26	CaJ^2 = 294	1.061	7.55
$ZnBr^2$ = 225	1.0526	5.88	ZnJ^2 = 319	1.068	8.14
$SrBr^2$ = 247	1.056	6.42	SrJ^2 = 341	1.077	8.65
$CdBr^2$ = 272	1.0626	7.03	CdJ^2 = 366	1.0813	9.23
$BaBr^2$ = 297	1.065	7.62	BaJ^2 = 391	1.0877	9.80

В большинстве приведенных уд. весов есть, вероятно, погрешность в тысячных долях уд. веса. Тем не менее, и здесь очевидно, что *по мере возрастания частичного веса солей данного галоида возрастает и уд. вес их раствора* $MX^n + 200H^2O$. Притом степень

возрастания для соединений Br и J почти такая же, как у хлористых металлов, другими словами, при равных частичных весах уд. веса почти те же, но вообще у бромистых чаще немного ниже, чем у хлористых, а у иодистых еще ниже. Так, например, частичный вес $MgBr^2$ почти равен с частичным весом $CdCl^2$, а уд. вес частичного раствора первой соли около 1.040, второй 1.043; таково же отношение между MgJ^2 и $CdBr^2$. Таким образом, галоид, очевидно, влияет на уд. вес своими свойствами помимо веса своего атома. Наибольший интерес заслуживает при дальнейшем исследовании предмета изучение отношений таких металлов, как K, Rb, Cs в соединении с Cl, Br, J и т. п. — случаи, где встретятся разно составленные частицы с одним и тем же частичным весом. Теперь же, за недостатком более отчетливых данных, я считаю невозможным более останавливаться над сличением галоидных солей и только коснусь здесь тех немногих данных, какие мне известны по отношению к фтористым и синеродистым металлам.

§ 138. Только для *фтористого калия* Кольрауш (§ 129) дал систематические сведения:

$p=$	6.91	12.24	22.51	33.58	39.97
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}=$	1.0570	1.1024	1.2000	1.3062	1.3760
$t=$	19.6°	18.3°	17.5°	18.7°	20.5°

Для приведения к 15° взяты числа от растворов NaCl при равном процентном содержании, а затем интерполированием получено:

$p=$	5	10	20	30	40% KF
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10419	10852	11782	12737	13787
Парабола	10414	10851	11765	12737	13764

Одна парабола, по-видимому, достаточна:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9992+83.03p+0.282p^2. \qquad \text{KF}$$

Оба коэффициента A и B в этой параболе более, чем у KCl (§ 119), следовательно, и уд. веса при тех же p для растворов KF выше, чем для KCl. Уд. вес $KF + 200H^2O$ получится, считая $KF = 58$ (p=1.58), $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10124$. Он вышел более, чем у эквивалентных растворов NaCl и KCl. Этого можно было ждать, принимая во внимание, что растворы бромистых и иодистых металлов при одинаковом частичном весе имеют меньший уд. вес. Если же считать частицу фтористого калия удвоенною, то частичный раствор $K^2F^2 + 200H^2O$ ($p = 3.11$) имеет уд. вес 1.0253, больший, чем соответственный раствор $CaCl^2$, но меньший, чем $MnCl^2$, что и отвечает частичному весу $K^2F^2 = 116$, большему, чем $CaCl^2 = 111$, но меньшему, чем $MnCl^2 = 126$.

Мы видели выше (§ 130), что раствор NH^2F имеет больший уд. вес, чем эквивалентный ему раствор NH^4Cl. То же должно сказать и о растворе фтористого калия не только по определениям Кольрауша, но также Фавра и Вальсона (l. c.), которые дают сверх того для раствора *фтористого натрия*, содержащего на 1000 г воды 42 г NaF, плотность $\left(\frac{15^\circ}{15^\circ}\ ?\right)$ 1.0365; тогда как для эквивалентного раствора NaCl те же авторы дают плотность 1.0396. Здесь плотность раствора хлористого металла более, чем фтористого. Без дальнейших исследований в области растворов фтористых металлов нельзя определить, зависит ли указанное различие от погрешностей определений или от природы дела.

Не более богата научная литература данными и для растворов синеродистых металлов. Кольрауш (l. c.) дал для *синеродистого калия* два определения

	$p = 3.27$	6.50
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}$	$15.3^\circ = 1.0155$	$15.8^\circ = 1.0313$

По ним можно принять $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 50p$, но, конечно, только для очень ограниченной концентрации и с достоверностию незначительною. А между тем соль эта находит немалое практическое применение, и ее растворы имеют большой теоретический интерес

для сравнения с растворами как KHO и HCN, так KCl и др. Ныне очевидно только, что эквивалентные растворы KCN много легче, чем KCl, потому что для раствора $KCN + 200H^2O$ получаем ($p = 1.77$) $s = 1.0081$ (для KCl 1.0121). Это соответствует тому, что и растворы солей аммония имеют сравнительно малую плотность. А это может зависеть не только от сложности содержащихся в этих солях остатков, но и от природы элементов (N, H, C), их образующих. Дальнейшие исследования могут решить эти вопросы с полною уверенностию, а теперь можно только гадательно предполагать совокупность обоих влияний.

Из растворов синеродистых металлов еще известны данные Шиффа (§ 22) для *железисто-синеродистого калия* и для соли Гмелина. Для первой состав растворов Шифф выражает процентным p' содержанием кристаллической соли $K^4FeC^6N^6 + 3H^2O$:

$p' =$	2.12	4.25	6.4	8.5	12.8	19.1
$d \frac{15^\circ}{15^\circ} =$	1.0121	1.0243	1.0380	1.0512	1.0786	1.1211

Вводим поправку на взвешивание в воздухе, приводим к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ и интерполируем:

$p' =$	5	10	15	20% $K^4FeC^6N^63H^2O$
$s \frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10281	10596	10920	11259
Парабола	10283	10592	10918	11262

Расчет сделан по параболе:

$$s = 9992 + 56.5p' + 0.35p'^2. \qquad K^4FeC^6N^63H^2O$$

Чтобы сделать более удобным сличение с растворами KCN и соли Гмелина, даем выражение и для безводной соли. 100 частей водной соли содержат 87.2% безводной, а потому для безводной соли:

$$s \frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 64.7p + 0.46p^2. \qquad K^4FeC^6N^6$$

Для соли Гмелина или *железно-синеродистого калия* Шифф получил:

$p=$	3.06	6.1	9.2	12.2	18.33	27.5
$d\frac{13°}{13°}=$	1.0158	1.0320	1.0492	1.0668	1.1026	1.1630

Для перевода к 15° взяты числа KCl, которые, вследствие незначительности поправки, вероятно, не окажут существенного влияния на вывод:

$p=$	5	10	15	20	25 % $K^3FeC^6N^6$
$s\frac{15°}{4°}=$	10256	10537	10827	11132	11461
Парабола	10256	10535	10828	11136	11458

Парабола, удовлетворяющая данным:

$$s\frac{15°}{4°}=9992+51.42p+0.288p^2. \qquad K^3FeC^6N^6$$

Так как оба коэффициента (A и B) этой параболы менее, чем предшествующей, то растворы красной соли при равном содержании легче, чем желтой. Раствор желтой соли $+200H^2O$ имеет уд. вес ($p=9.27$) 1.0631, а раствор красной соли ($p=8.42$) 1.0445, т. е. первая соль представляет низший уд. вес в эквивалентном растворе, содержащем то же количество воды и железистого синерода, но большее количество калия сравнительно с красной солью Гмелина, и притом объем раствора желтой соли (3732) менее объема красной (3764), так что прибавление калия увеличивает уд. вес и уменьшает уд. объем раствора.

Боблово, 1887, июль.

Глава VIII

РАСТВОРЫ КИСЛОРОДНЫХ СОЛЕЙ

§ 139. Исследования этих растворов сравнительно не обширны, и множество существующих пробелов не только часто не позволяет сделать уверенных обобщающих выводов, но и составляет чувствительный недостаток для техники. Так, мне неизвестно определений для растворов таких солей, как $KMnO^4$, Na^2SnO^3, $NaHCO^3$, растворимое стекло и т. п., а также нет определений уд. веса растворов ни для одной соли висмута или урана, ни для одной соли сероводорода, или азотистой, сернистой кислот и т. п. Наиболее данных существует для солей серной и азотной кислот. Их мы и рассмотрим подробнее; для других же солей я сделаю лишь свод того, что в этом отношении известно, считая рановременным обсуждение предмета, имеющего весьма скудный запас опытных исследований. И делаю этот свод лишь для того, чтобы указать существующие пробелы, которые предстоит восполнить будущим исследователям на пользу техники и теории растворов. Известные мне данные я располагаю по металлам.

Из солей лития Кремерс (Pogg. Ann., 144, 41, 1861) и Кольрауш (§ 129) изучили растворы *сернолитиевой соли*. Первый дает:

$c=$	7.4	15.3	22.6	29.4
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=$	1.0599	1.1178	1.1667	1.2081
$p=$	6.9	13.3	18.4	22.7

Расширение растворов (при 19.5° $v = 1$) также определено им:

$\frac{19.5°}{10.4°}$	0°	40°	60°	80°	100°	p	$15° \frac{ds}{dt}$
$d = 10544$	$v = 0.99656$	1.00660	1.01539	1.02632	1.03905	6.6	—2.2
10983	573	668	1512	2531	3707	11.5	—2.7
11780	533	642	1407	2305	3317	19.7	—3.1

Кольрауш определил:

$p = 5.00$	9.93% Li^2SO^4
$s\frac{15°}{4°} = 1.0430$	$s\frac{15.7°}{4°} = 1.0896$

$p =$	5	10	15	20% Li^2SO^4
Кремерс $\frac{15°}{4°}$ =	10424	10872	11334	11815
Кольрауш $\frac{15°}{4°}$ =	10430	10904	—	—
Парабола $\frac{15°}{4°}$ =	10431	10880	11339	11808
$\frac{ds}{dp}$ 15° =	89	91	93	95
$\frac{ds}{dt}$ 15° =	—2.0	—2.6	—2.9	—3.2

Соответственная парабола:

$$s\frac{15°}{4°} = 9992 + 86.8p + 0.200p^2. \qquad Li^2SO^4$$

Как у LiCl, здесь расширение невелико, а производная ds/dp довольно значительна, но мало изменяется при перемене состава.

Кремерс (l. c.) исследовал также *азотнолитиевую соль* и притом часть растворов определял, взвешивая Li^2SO^4, а другую — прямо испарением в струе воздуха при 150°.

$c =$	12.7	14.2	26.4	40.6	41.8	54.8	77.4	79.4
$d\frac{19.5°}{19.5°} =$	1.0689	1.0769	1.1336	1.1930	1.1967	1.2449	1.3154	1.3194
$p =$	11.3	12.4	20.9	28.9	29.5	35.5	43.6	44.3

$\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	0°	40°	60°	80°	100°	p	$15^\circ \frac{ds}{dt}$
$d = 1.0769$	$v = 0.99420$	1.00836	1.01827	1.02984	1.04302	12.4	—3.5
1.1346	242	939	1976	3117	4378	21.1	—4.6
1.1930	133	1.01008	2059	3193	4415	28.9	—5.4
1.2550	064	1041	2113	3237	4417	31.7	—6.1
1.3154	—	1073	2145	3266	4428	43.6	—6.8

$p =$	10	20	30	40% $LiNO^3$
$s\,15^\circ =$	10605	11274	12020	12865
Парабола	10602	11281	12030	12850
$\frac{ds}{dp} =$	64	71	78	85
$\frac{ds}{dt} =$	—3.2	—4.5	—5.7	—6.5

$$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 57.45p + 1.350p^2. \qquad LiNO^3$$

Для той же соли есть определение, произведенное пр. Канонниковым (ЖРФХО, 122, 1884) при исследовании светопреломляющей способности литиевых соединений. Он получил для раствора, содержащего 14.06% $LiNO^3$ при $\frac{23.7^\circ}{20^\circ}\,d = 0.08549$, что дает $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10871$, а по параболе 10869, следовательно, это наблюдение согласуется с Кремерсовыми.

Тот же наблюдатель определил:

Муравьинолитиевая	соль		$CHLiO^2$	8.64%	$s\frac{23.8^\circ}{20^\circ} = 1.04280$
Щавелево-	»	»	$C^2Li^2O^4$	3.31%	$s\frac{21.6^\circ}{20^\circ} = 1.02510$
Янтарно-	»	»	$C^4H^4Li^2O^4$	8.58%	$s\frac{23.0^\circ}{20^\circ} = 1.04876$
Винно-	»	»	$C^4H^4Li^2O^6$	8.56%	$s\frac{23.0^\circ}{20^\circ} = 1.05493$

Этими наблюдениями можно будет воспользоваться при дальнейшем изучении предмета, а теперь только заметим, что прибавка кислорода при переходе янтарной в винную соль отозвалась повышением плотности раствора (§§ 105, 107).

Для *углелитиевой соли* Кольрауш (l. c.) определил $p = 0.20\%$, $s\frac{14.8^\circ}{4^\circ} = 1.0011$, а при $p = 0.63$ $s\frac{18.6^\circ}{4^\circ} = 1.0049$. Если считать расширение столь слабых растворов лишь немного превышающим водяное, то для последнего раствора при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ уд. вес $= 10053$, а тогда можно принять для слабых растворов $s = 9992 + 96p$, и мы увидим, что углелитиевая соль представляет, как [и] растворы NaHO, также значительно большой коэффициент A при p, т. е. очень быстрое возрастание плотности при растворении малых количеств соли. В этом очевидно влияние щелочей, растворы которых (§§ 94 и 96) относятся также к воде, а потому было бы особенно интересно исследовать в этом отношении растворы других солей Li, Na мало энергических кислот и особенно растворы кислых солей, например $NaHCO^3$, $LiHCO^3$.

§ **140.** *Серноберилловая соль* исследована В. Я. Бурдаковым (§ 114), приготовившим особо тщательным образом чистую соль. Были исследованы три раствора при нескольких температурах от 0 до 22°. Интерполированием получены числа для 0, 10 и 20°. Они исправлены на взвешивание в воздухе и отнесены к воде 4°:

$p =$	3.40	6.76	12.35% $BeSO^4$ (Be = 9.1)
$s\frac{0^\circ}{4^\circ} =$	1.0317	1.0638	1.1189
$\frac{10^\circ}{4^\circ} =$	311	622	1169
$\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	285	593	1134

Для $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ получаем параболы:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9991.6 + 89.0p + 0.38p^2. \qquad BeSO^4$$

$$p = 5\ \ s = 10446,\ \ p = 10\ \ s = 10920,\ \ p = 15\ \ s = 11397.$$

Оба коэффициента A и B получаются бо́льшими, чем для Li^2SO^4, как у $BeCl^2$ сравнительно с LiCl, а потому растворы серноберилловой соли будут плотнее сернолитиевой соли при

одинаковом процентном содержании. Если же сравнивать частичные количества, то $Li^2SO^4 = 110$, а $BeSO^4 = 105.1$, а потому раствор, содержащий $+ 200H^2O$, для первой соли ($p = 2.96$) $s = 1.0251$ для $BeSO^4$ ($p = 2.84$) $s = 1.0248$, т. е. здесь порядок изменяется и притом в ту именно сторону, в которую должно было ждать по смыслу соответствия между величиною частичного веса растворенных солей и уд. веса их частичных слабых растворов (§§ 128, 137). Примечательно именно то, что LiCl дает раствор более легкий, чем соответственная соль бериллия, и частичный вес LiCl менее, чем $BeCl^2$, а для сернокислых солей порядок обратный, раствор соли Be легче соли Li, но здесь, хотя немного, все же частичный вес соли Be менее, чем Li. Если в солях LiCl и $BeCl^2$ неодинаково число атомов хлора, а в частицах Li^2SO^4 и $BeSO^4$ неодинаково количество атомов металла, то это различие именно и утверждает в необходимости иметь в виду частичные, а не эквивалентные растворы, как следует по смыслу того гипотетического объяснения замеченной правильности, которое дано в § 128. А так как убеждение приобретаться должно не иначе, как через проверку возможных следствий, то мне кажется полезным указать на то, что для азотнокислой соли бериллия, равно как и вообще для солей одноосновных кислот, должно ждать такого же отношения, какое видели между LiCl и $BeCl^2$, а для солей двуосновных кислот — такого, какое видим между $LiSO^4$ и $BeSO^4$, потому что все известные галоиды, простые и сложные, весят более, чем Li, а Li^2 более, чем Be. В этом отношении можно, например, предполагать, что 5% раствор $Be(NO^3)^2$ будет иметь уд. вес $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ менее чем 1.0288 (5% раствор $LiNO^3$), и мы далее можем при сравнении одно- и двуэквивалентных металлов в солях одно- и двуосновных кислот видеть степень общности выставляемой правильности.

§ **141.** *Сerноаммиачная соль* исследована Шиффом (§ 22):

$p =$	4.80	9.60	14.40	19.20	28.81	43.19
$d\frac{19^\circ}{19^\circ} =$	1.0275	1.0556	1.0829	1.1100	1.1655	1.2491

Исправленные и интерполированные его данные приведены далее при своде других определений.

Кольрауш (§ 129) определил:

	$p=$ 5.09	9.90	19.95	31.06
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}$	$16.4^\circ=1.0293$	$14.9^\circ=1.0575$	$15.6^\circ=1.1155$	$15.0^\circ=1.1792$

Томсен (Thermochemische Untersuchungen, Bd. I, стр. 50) дает:

$m=$	30	50	100	200
$d\frac{18^\circ}{18^\circ}=$	1.1148	1.0774	1.0420	1.0214
$p=$	19.56	12.78	6.83	3.53

Для перехода к 15° взяты $\frac{ds}{dt}$ растворов Li^2SO^4, потому что растворы NH^4Cl при одинаковом проценте изменяют уд. веса почти как (немного более) растворы LiCl (§§ 113, 115):

$p=$	10	20	30	40% $(NH^4)^2SO^4$
$\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Шифф	10572	11146	11723	12308
Томсен	10598	11161	—	—
Кольрауш	10582	11160	11733	—
Парабола	10581	11162	11735	12300
$\frac{ds}{dp}15^\circ=$	58.5	57.7	56.9	56.1

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9992+59.3p-0.04p^2. \qquad (NH^4)^2SO^4$$

Парабола, довольно хорошо удовлетворяющая совокупности, показывает, что для серноаммиачной соли, как для нашатыря, производная уменьшается с возрастанием содержания соли. А так как данные служившие для вывода, немногочисленны, то возьмем для убедительности некоторые отрывочные наблюдения. Оствальд (§ 7) дает при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ для раствора, содержащего 3.3%, $\frac{1}{d}=0.981070$ и 0.980755, среднее 0.98091, следовательно, $d\frac{20^\circ}{20^\circ}=$

$=1.01947$, а потому $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=1.0187$, а парабола 1.0184, что в пределе точности параболы и наблюдений Оствальда представляет достаточное согласие. Канонников (§ 134) дает для раствора в 29.41% плотность при $\frac{25.0^\circ}{20^\circ}=1.16893$, откуда, считая между 15 и 25° среднее $\frac{ds}{dt}=-4.0$, при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ $s=1.1708$, а парабола показывает 1.1701. Следовательно, параболу и ее следствия можно считать точною до ± 7. А потому несомненно, что *B* здесь отрицательное, как у NH^4Cl. Но оно у NH^4Br и NH^4J (§ 130) положительно, а потому нельзя думать, что отрицательное *B* зависит от разложения соли водою. Здесь, вероятно, имеется другая причина, и мне кажется, что исследование ее может содействовать уяснению некоторых сторон, касающихся плотности растворов вообще.

Для *азотноаммиачной соли* есть данные Кольрауша (l. c.):

$p=$	5.13	10.21	30.00	49.27
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}$	$15.2^\circ=1.0206$	$13.6^\circ=1.0431$	$13.7^\circ=1.1308$	$15.7^\circ=1.2240$

Томсена (l. c.) по формуле $NH^4NO^3+mH^2O$:

$m=$	5	20	50	100
$d\frac{18^\circ}{18^\circ}=$	1.2046	1.0743	1.0331	1.0180
$p=$	47.06	18.18	8.21	4.25

и Николя (Phil. Mag., авг., 129, 1883), который выразил состав $100H^2O+nNH^4NO^3$:

	$n=5$ $p=18.18$	$n=2.5$ $p=10.00$	$n=2.0$ $p=8.21$
$d\frac{20^\circ}{20^\circ}=$	1.07685	1.04137	1.03389
$d\frac{40^\circ}{20^\circ}=$	1.07372	1.03957	1.03238

Эти последние данные показывают, что расширение здесь довольно значительно отличается от воды и близко к расширению

растворов NaCl. Если, например, возьмем первый, самый концентрированный из всех растворов, то $\frac{ds}{dt}$ при $30° = -4.7$, потому что $s\frac{20°}{4°} = 10749.9$, а $s\frac{40°}{4°} = 10655.5$, а для раствора, содержащего 18% NaCl, при 30° $\frac{ds}{dt} = -4.6$ (§§ 19, 20). А потому для перехода к 15° взяты числа растворов NaCl (§ 116):

	$p=$ 10	20	30	40% NH^4NO^3
Кольрауша	$s\frac{15°}{4°} = 10414$	10852	11303	11788
Томсена	$= 10400$	10818	11257	11719
Николя	$= 10414$	10853	—	—[1]

Все данные Томсена ниже других, а потому берем лишь данные Кольрауша и Николя. Тогда получается парабола:

$$s\frac{15°}{4°} = 9992 + 41.33p + 0.085p^2. \qquad NH^4NO^3$$

Парабола	1.0414	1.0853	1.1308	1.1781[2]

Канонников (l. c.) дает для 16.61% $d\frac{21.6°}{20°} = 1.0700$, следовательно, $s\frac{15°}{4°} = 1.0709$, а парабола 1.0702. По параболе видно, что здесь, как для NH^4Br или NH^4J и для обычных солей, производная возрастает с увеличением процента.

Если мы сопоставим не частичные растворы солей аммония,

---

[1] Притом разность возрастает с процентным содержанием. Достаточно предположить, что Томсен свои растворы составлял синтетически и взятая им соль не была суха, чтобы объяснить причину различия.

[2] В «Die chemische Industrie» (244, 1886) Герлах дает следующие определения, которые случайно не были в моем распоряжении при первоначальном расчете:

$p=$	10	20	30	40	50	60
$\frac{17.5°}{17.5°}$	1.0425	1.0860	1.1301	1.1790	1.2300	1.2835.

а эквивалентные, то порядок по величине эквивалента у рассмотренных 5 солей аммония будет следующий:

NH^4	$+Cl$	$+\frac{1}{2}SO^4$	$+NO^3$	$+Br$	$+J$
Эквивалент	35.5	48	62	80	127
$B=$	−0.085	−0.040	+0.085	+0.404	+0.835

Последняя строка показывает, что коэффициент B (в параболах $s = s_0 + Ap + Bp^2$) возрастает вместе с возрастанием эквивалента. Порядок частичных весов М иной:

	NH^4Cl	NH^4NO^3	NH^4Br	$(NH^4)^2SO^4$	HN^4J
М =	53.5	80	98	132	145

и уд. вес растворов $M + 200H^2O$ для пяти рассмотренных солей есть следующий, при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$:

(1.46%) 1.0038; (2.17%) 1.0082; (2.65%) 1.0135; (3.54%) 1.0201; (3.87%) 1.0210.

Следовательно, уд. веса слабых растворов аммиачных солей, составленных одинаково в частичном отношении, возрастают вместе с возрастанием частичного веса соли, как видели в § 128 для хлористых металлов. Мне кажется, но уверенности, конечно, не может еще родиться, что и для изучения свойств даже столь сложных тел, как растворы, путем сравнения изменения свойств с изменением эквивалентных или же частичных весов, мы можем иметь такую же стройную систему для сложных тел, какую получаем для элементов, сравнивая их по весу атома. Но необходимо сличить точно также между собою растворы солей Na, K и других металлов, как это сделано для солей аммония, чтобы видеть, представляет ли выше замеченное признаки общности или только составляет особенность исследованных растворов аммиачных солей.

Между ними известны, по определениям Фавра и Вальсона (§ 25):

$(NH^4)^2B^4O^7$;	$c = 9.6$;	$p = 8.8$;	$d\frac{20^\circ?}{20^\circ?} = 1.0678$
$(NH^4)^2CO^3$;	$c = 4.8$		? 1.0178

По определениям Оствальда (§ 7):

Муравьиная	соль	$CHNH^4O^2$	$p = 3.15$	$d\frac{20°}{20°} = 1.0090$
Уксусная	»	$C^2H^3NH^4O^2$	3.85	1.0087
Монохлоруксусная	»	$C^2H^2ClNH^4O^2$	5.57	1.0209
Дву- »	»	$C^2HCl^2NH^4O^2$	7.20	1.0299
Три- »	»	$C^2Cl^3NH^4O^2$	8.92	1.0408
Пропионовая	»	$C^3H^5NH^4O^2$	4.55	1.0085
Масляная	»	$C^4H^7NH^4O^2$	5.25	1.0080
Изомасляная	»	$C^4H^7NH^4O^2$	5.25	1.0082
Гликолевая	»	$C^2H^3NH^4O^3$	4.15	1.0281
Молочная	»	$C^3H^5NH^4O^3$	4.85	1.0187

У Оствальда (J. pr. Ch., *18*, 1878) есть еще ряд подобных же отрывочных определений растворов аммиачных солей дву- и трехосновных кислот, но я не считаю необходимым приводить их, потому что единичные растворы, при том не эквивалентные и не частичные, не могут дать ответа на вопросы, возрождающиеся при изучении растворов. Но для одноосновных кислот данные приведены для того, чтобы иметь возможность сличить с соответственными растворами солей калия и натрия и самых кислот, так как эти растворы также наблюдались Оствальдом. Обращу внимание на то, что растворы аммиачных солей гомологических жирных кислот вышли убывающими по плотности по мере возрастания частичного веса или количества углерода, а это кажется противоречащим тому, что показывают хлористые металлы (§ 128), притом еще растворы не эквивалентны. Так, раствор муравьиной соли содержит на частицу соли 107.6 частицы H^2O, а раствор масляной соли 105.3 H^2O. Если бы раствор этот был эквивалентен муравьиному, то вышел бы еще легче, потому что содержал бы более воды и менее соли. Вероятно, что здесь имеет применение то же самое начало — сложности группы или радикала, по которому и хлористый аммоний не становится в ряд хлористых металлов. Быть может, при дальнейшем исследовании найдутся в подобных явлениях указания драгоценного свойства для суждения о таком различии, которое прежние химики выражали по-

нятием о простых и сложных радикалах или о простых и сочетанных соединениях.

Хотя объемные отношения растворов и не составляют прямого предмета моего исследования, но я коснусь еще раз (§ 115) того расширения, которое происходит при растворении твердого нашатыря в воде, именно потому, что оно с давних пор приводится как исключительное явление, замечаемое при растворении. Для большей простоты суждения, возьмем из таблиц Ландольта плотности пяти аммиачных солей, нами рассмотренных:

	NH^4Cl	NH^4Br	NH^4J	NH^4NO^3	$(NH^4)^2SO^4$
Твердая	1.52	2.39 [1]	2.44 [2]	1.74	1.76
s 10%-й раствор	1.0296	1.0560	1.0606	1.0414	1.0581
s 20%-й »	1.0583	1.1209	1.1387	1.0853	1.1162

Объем воды, входящей в 10%-й раствор, = 90.08, в 20%-й = 80.07 куб. см, если проценты считать граммами. Объем 10 г солей:

6.58	4.18	4.10	5.75	5.68 куб. см

Следовательно, до растворения и образования 10%-го раствора сумма объемов соли и воды равна:

96.66	94.26	94.18	95.83	95.76 куб. см,

а после растворения получаем объем $\left(\frac{100}{s}\right)$:

97.13	94.70	94.29	96.03	94.46 куб. см

Для 20%-го раствора объем:

до:	93.23	88.43	88.27	91.57	91.43
после:	94.49	89.21	87.82	92.14	89.59

Следовательно, расширение при образовании растворов из воды и соли особенно ясно для NH^4Cl, NH^4Br и NH^4NO^3, т. е. для солей, из которых одна имеет производную убывающую,

[1] По Николю 2.379.

[2] По Николю 2.464.

а две другие возрастающую; расширение же при образовании NH^4J сомнительно, а для сернокислой соли существует сжатие при растворении. А так как при переходе твердых веществ в жидкое состояние изменение объемов бывает весьма различным, и даже может быть или сжатие, или расширение, то мне кажется, что весь вопрос о расширении при растворении NH^4Cl не имеет значения для понимания существа дела, составляя лишь попутное явление.

§ 142. Кремерс для *сернонатровой соли* в первой своей статье (§ 5), следовательно, не исправляя на взвешивание в воздухе, определил:

$c =$	2.98	5.92	8.69	11.78	14.25
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} =$	1.0262	1.0509	1.0733	1.0977	1.1162
$p =$	2.89	5.59	8.00	10.54	12.47

Для двух растворов он же (§ 139) определил расширение, считая объем при $19.5^\circ = 1$ (при 0° данных нет):

$\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	40°	60°	80°	100°	p	$\frac{ds}{dt}$ 15°	30°
$d = 1.0627$	$v = 1.00746$	1.01708	1.02872	1.04217	7.1	—3.0	—3.9
1.1165	826	1802	2946	4230	12.5	—3.9	—4.5

В. Шмидт (Pogg. Ann., 102, 131, 1857), исследуя эндосмос растворов Na^2SO^4, определил, по-видимому с большим тщанием, уд. веса растворов этой соли, но я не нашел указания, при какой температуре даны уд. веса, хотя указано, что поправка на пустоту и отнесение к воде при 4° сделаны. Для решения взяты были числа Мариньяка, которые далее приводятся, для раствора $Na^2SO^4 100H^2O$ ($= 16.58\%$ кристаллической соли) и по интерполированию чисел Шмидта найден уд. вес для раствора того же состава. Он оказался $= 1.06659$, а такой уд. вес по Мариньяку отвечает почти 16°, т. е. той температуре, при которой Шмидт дает (§ 116) свои определения для растворов NaCl. Автор состав выразил p' процентами водной соли и дал их до десяти-

тысячных, но мы ограничиваемся сотыми, а в уд. весе 5 десятичными:

$p'=$	1.97	3.93	5.08	7.33	12.94
$s\frac{16^\circ}{4^\circ}=$	1.00780	1.01559	1.02019	1.02914	1.05174
$p=$	0.87	1.73	2.24	3.23	5.71

$p'=$	15.71	19.56	23.57
$s\frac{16^\circ}{4^\circ}=$	1.06301	1.07880	1.09536
$p=$	6.93	8.63	10.39

Г. Шифф (§ 22) имел крепкий раствор, 11.222 г которого дали 2.437 г $BaSO^4$, следовательно содержавший 13.23% Na^2SO^4, и разбавил его так, что получил растворы, содержащие 6, 4, 3, 2, 1 девятую части начального количества соли:

$p=$	13.23	8.82	5.88	4.41	2.94	1.47% Na^2SO^4
$d\frac{19^\circ}{19^\circ}=$	1.1222	1.0806	1.0533	1.0398	1.0263	1.0131

Герлах (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 20 и 104) определил плотность и расширение:

$p=$	2	4	6	8	10	12% Na^2SO^4
$s\frac{15^\circ}{15^\circ}=$	1.01822	1.03650	1.05500	1.07375	1.09275	1.11217

5%	v 0° = 1	10%	v 0° = 1
28.1° = 1.0068	76.4° = 1.03055	24.4° = 1.00645	70.5° = 1.0290
47.4 = 1.01425	78 = 1.0316	32.7 = 1.0096	71.5 = 1.0294
64.5 = 1.02335	100 = 1.0461	45 = 1.0148	100 = 1.0472

Кольрауш (§ 129) нашел:

$p=$	5.11	10.28	15.37% Na^2SO^4
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}$	19.0° = 1.0458	16.5° = 1.0946	20.7° = 1.1452

Мариньяк (§ 19) состав выразил $Na^2SO^4mH^2O$:

m	p	$S_t = S_0 + Dt + Et^2$	$\frac{ds}{dt}$ 15°	30°
25	23.98	$12439.3 - 4.478t - 0.01361t^2$	—4.89	—5.29
50	13.63	$11335.0 - 3.020t - 0.02533t^2$	—3.78	—4.54
100	7.31	$10704.5 - 1.785t - 0.03624t^2$	—2.87	—3.96
200	3.79	$10364.0 - 0.855t - 0.04547t^2$	—2.22	—3.58
400	1.93	$10187.0 - 0.464t - 0.04774t^2$	—1.90	—3.33

Оствальд (§ 50) привел $\frac{1}{d}$ при $\frac{20°}{20°}$ (в пустоте), а мы по ним рассчитываем плотности d:

$p =$	14.20	7.10	4.73	3.55	1.775	0.89
$d\frac{20°}{20°} =$	1.13358	1.06509	1.04315	1.03228	1.01613	1.00809

Для раствора, содержащего 3.55%, Оствальд (§ 103) определил расширение:[1]

0°	20°	40°	60°
$v = 1$	1.003409	1.010249	1.019738

Николь (§ 141) дал следующие определения:

$n = 1$ [2]	$p = 7.31$
$\frac{20°}{20°} = 1.06744$	$\frac{40°}{40°} = 1.06594$
$n = 0.5$	$p = 3.79$
$\frac{20°}{20°} = 1.03466$	$\frac{40°}{40°} = 1.03385$

Ввиду большого числа полных и систематических определений я считаю излишним приводить определения Фавра и Вальсона

[1] Для этого раствора Оствальд двукратно дает объемы немного иные, чем выше указанный, но я ограничиваюсь одними систематическими данными исследования 1880 г. (J. pr. Ch., *22*, 305).

[2] На стр. 129 его мемуара опечатка, стоит 2 и 1, а следует 1 и 0.5, на стр. 122 напечатано верно.

(дано 3 десятичных), Бейльштейна (растворы только слабые), Томсена (3 раствора), Сорби (расширение 25%-го раствора), Канонникова (1 раствор) и некоторые другие.

Производя все расчеты способами, описанными в предшествующих главах, для изменения плотности растворов получены следующие данные:

		Кремерс	Герлах	Мариньяк	Оствальд	Вывод
$p = 5$	$\frac{ds}{dt}$ 15°	—2.5	—2.5	—2.46	—2.5	—2.5
	$\frac{ds}{dt}$ 30°	—3.6	—3.55	—3.68	—3.7	—3.6
$p = 10$	$\frac{ds}{dt}$ 15°	—3.4	—3.1	—3.24	—	—3.2
	$\frac{ds}{dt}$ 30°	—4.2	—0.1	—4.18	—	—4.2

Сравнение с растворами NaCl (§ 116) показывает, что изменения уд. веса почти те же при одинаковом процентном содержании солей. Пользуясь найденными числами, а для более концентрированных растворов данными Мариньяка, приведя к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ и интерполируя, получаем для уд. весов:

$p =$	2	4	6	10	15
Кремерс $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	10174	10357	10541	10921	—
Шмидт	10182	10363	10547	10919	—
Шифф	10171	10353	10538	10910	—
Герлах	10174	10356	10541	10918	—
Кольрауш	—	10364	10552	10934	11432
Мариньяк	10180	10360	10547	10927	11420
Оствальд	10176	10359	10545	10924	11417
Николь	10175	10360	10547	—	—
Вывод	*10176*	*10359*	*10545*	*10922*	*11423*
Парабола	10174	10358	10546	10925	11424
$\frac{ds}{dp}$ 15° =	91.4	92.9	94.3	97.2	100.8

Для расчета служила парабола[1]

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 90.2p + 0.35p^2. \qquad Na^2SO^4$$

Парабола эта дает для 23.98% $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.2357$, а Мариньяк 1.2369, так что и до 25%, вероятно, применима та же парабола, а такие растворы уже пересыщены, а потому пересыщенные растворы и по отношению к уд. весу, как и в других свойствах своих, стоят, несомненно, в непосредственной связи с обычными, так что пересыщение, а следовательно, и насыщение составляет свойство, зависящее не от того, что совершается в самом растворе, а только от сцепления частиц растворенного вещества.

Для растворов *кислой сернонатровой соли* Мариньяк (l. c.) дал следующие определения по $NaHSO^4 + mH^2O$

m	p	$S_t = S_0 + Dt + Et^2$	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$
25	21.05	$11833.2 - 6.344t - 0.00252t^2$	11737.5
50	11.77	$11000.7 - 3.680t - 0.02564t^2$	10939.7
100	6.25	$10526.7 - 1.959t - 0.03921t^2$	10488.5
200	3.22	$10272.9 - 0.893t - 0.04833t^2$	10248.6

$$s = 9991.6 + 77.92p + 0.239p^2. \qquad NaHSO^4$$

Эта парабола, хорошо удовлетворяющая крепким растворам, дает для $NaHSO^4 200H^2O$ $s = 10245.0$ вместо 10248.6; так что, быть может, и здесь для слабейших растворов, как в серной кислоте, должно будет признать особую параболу. Но я считаю не излишним указать здесь на то, что данные для слабейших растворов самой серной кислоты заслуживают еще новой проверки. Не вхожу в подробное сличение растворов Na^2SO^4, $NaHSO^4$

[1] Быть может, для слабейших растворов здесь нужна особая парабола, как для H^2SO^4, но ее уклон мало отличается от следующей параболы и определения недостаточно согласны между собою, чтобы придать изучению уверенность.

и H^2SO^4, потому что оно завлекло бы нас в интересы особого свойства, к которым, быть может, в другой раз я сочту полезным обратиться, а только, для удобства сличений и систематической целости, в следующем параграфе (§ 142а) рассчитываю уд. веса растворов H^2SO^4 при $\frac{15°}{4°}$.

Для *азотнонатровой соли* $NaNO^3$ Кремерс в первом своем мемуаре (§ 5) определил:

$c =$	13.71	29.41	47.03	66.28	86.05
$d\frac{19.5°}{19.5°} =$	1.0844	1.1667	1.2450	1.3176	1.3805
$p =$	12.06	22.74	31.99	39.90	46.25

А в «Poggendorffs Annalen» (*114*, 41, 1861) дал объемы(19.5° = 1):

$d\frac{19.5°}{19.5°}$	0°	40°	60°	80°	100°	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{30}$
1.1062	0.99272	1.00961	1.02076	1.03336	1.04746	60	70
1930	071	1102	2278	3577	4969	85	92
2640	98994	1156	2366	3653	5030	102	102
3351	962	1174	2376	3618	4980	107	112

Эти изменения уд. веса от нагревания более, чем у NaCl, хотя менее, чем у HNO^3 при тех же уд. весах.

Кольрауш (§129) определил:

$p =$	5.02	10.04	20.06 $NaNO^3$
$s\frac{t°}{4°} =$	1.0329	1.0685	1.1447
$t =$	18.0°	17.6°	17.6°

Педж и Кейтлей (§ 25) для раствора $c = 84.21$ дают $d\,\frac{15.6}{15.6} = 1.37823$, а для $c = 84.69$ при $\frac{15.6°}{15.6°}$ $d = 1.37835$, среднее $c = 84.45$, при $\frac{15.6°}{15.6°}$ $d = 1.37829$, или для $p = 45.78$, а s при $\frac{15.6°}{4°} = 13770$.

Николь (§ 141) выразил состав $100H^2O + nNaNO^3$:

$n =$	5	2.5	2
$d\frac{20^\circ}{20^\circ} =$	1.13790	1.07366	1.05980
$d\frac{40^\circ}{40^\circ} =$	1.13359	1.07086	1.05738
$p =$	19.10	10.56	8.63

Оствальд (§ 7, 123) дает для раствора, содержащего 4.25% $\frac{20^\circ}{20^\circ}$, $\frac{1}{d} = 0.971899$ и 0.971512, а потому среднее $d = 1.02917$, откуда $s\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.02738$. Для этого раствора он определил расширение: $0^\circ = 1$, $20^\circ = 1.003861$, $40^\circ = 1.011123$ и $60^\circ = 1.020983$, а отсюда выводится $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10286.0$, $\frac{ds}{dt}15^\circ = -2.4$, $s_0 - s_{15} = 27$; $s_{15} - s_{30} = 45$.

Г. Шифф (§ 22) определил:

$p =$	46.48	30.99	20.66	15.50	10.33	5.16
$d\frac{20.2^\circ}{20.2^\circ} =$	1.3806	1.2326	1.1478	1.1075	1.0698	1.0342

Из вышеприведенных данных выводится:

$p =$	5	10	20	30	40	45%
Кремерс $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ $s =$	—	10692	11449	12281	13191	13687
Шифф	10331	10674	11427	12257	13170	13664 [1]
Кольрауш	10336	10691	11448	—	—	—
Николь	—	10695	11453	—	—	—
Оствальд	10338	—	—	—	—	—
Педж и Кейтлей	—	—	—	—	—	13694
Парабола	10335	10691	11439	12265	13182	13671
$\frac{ds}{dp} =$	70	72	77	88	96	100
$\frac{ds}{dt} =$	—2.5	—3.5	—4.9	—6.0	—7.0	—7.3

Отсутствие достаточного согласия данных не позволяет судить о растворах $NaNO^3$ с полною определенностию, но по суще-

[1] Числа Шиффа, начиная от 10%, ниже Кремерса и других примерно на 20.

ствующим сведениям одной параболы мало и грань двух парабол лежит около $NaNO^3 + 15H^2O = 23.94\%$, когда $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 11747$:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 67.35p + 0.25p^2; \qquad NaNO^3 \ (I)$$

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 63.76p + 0.40p^2. \qquad NaNO^3 \ (II)$$

Различие расчета от наблюдений при этом меньше, чем между показаниями отдельных исследователей. Но, однако, при столь малом согласии данных, как здесь, можно ограничиться и одною параболою

$$s = 9992 + 65.76p + 0.356p^2.$$

Она дает для вышеуказанных процентов:

$s = 10\,330 \qquad 10\,685 \qquad 11\,450 \qquad 12\,282 \qquad 13\,188 \qquad 13\,672$,

а потому может заменить две предшествующие параболы. Следовательно, в случаях, подобных рассматриваемому, не может быть уверенного вывода, а так как во множестве остающихся еще неразобранными растворов представляется такое же, или еще более сомнительное, положение предмета, то я предпочитаю в подобных случаях ограничиться пока одним приведением существующих наблюдений, не входя в их разбор. Если впоследствии получу время и возможность, я займусь этими растворами и постараюсь дать вероятнейшие выводы для практических целей, а для теории предмета могут быть пригодны лишь такие данные, которые носят в себе признаки значительной точности. Методы, изложенные в предшествующих главах, без сомнения, приложимы и ко всяким растворам, но шаткость вывода не окупает очень внимательного разбора данных, если они страдают или непроверенностию, или отсутствием стройности и точности. Те данные, которые вовсе мною не разбираются, а приведены для полноты обзора имеющихся исследований, набраны *мелким шрифтом* [60].

§ 142а. Чтобы облегчить сличение растворов Na^2SO^4 и H^2SO^4, считаю полезным вновь расчесть параболы, относящиеся к серной

кислоте, а именно при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, так как в гл. III они даны для $\frac{0^\circ}{4^\circ}$. За исход возьмем для слабых растворов числа одного (как в § 66) Мариньяка (§ 34), так как они, без всякого сомнения, здесь отличаются точностию и согласуются с лучшими определениями Оствальда и Кремерса:[1]

$m=$	400	200	100	50	25	15	10
$p=$	1.34	2.65	5.16	9.82	17.88	26.63	35.25% H^2SO^4
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10083.3	10171.1	10340.0	10664.8	11257.3	11936.9	12646.4
Парабола	10083.7	10170.8	10340.1	10665.7	11256.8	11936.9	12645.9

Расчет сделан по параболам:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9991.6+69.93p-0.87p^2; \qquad H^2SO^4 \quad (I)$$

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9991.6+66.09p+0.2612p^2.[2] \qquad H^2SO^4 \quad (II)$$

Для переходного соединения: $H^2SO^46H^2O$ (47.57%) парабола дает $s=13726.5$. Для расчета следующих двух парабол беру данные Кремерса (§ 33), потому что они отчетливее всех остальных и очень близки к выводам Бино, как видно по сопоставлению § 51, и к ним присоединяю для $H^2SO^4H^2O$ свое определение (§ 49):

---

[1] Теперь, когда уже несомненно, что в известных областях данные известного наблюдателя отличаются точностию, прием этот возможен, но ранее я не мог его держаться.

[2] Так как в параболе (II) $s=s_0+Ap+Bp^2$, коэффициент A при 0° (§ 64) $=71.16$, при $15^\circ=66.09$, а при 30° (§ 66) $=62.67$, то его изменение можно выразить в зависимости от температуры: $A=71.16-0.393t+0.00367t^2$. Точно так же $B=0.2035+0.00458t-0.000049t^2$. Заметим, что около 50° A достигает наименьшего, а B наибольшего значения, и эти отношения, быть может, состоят в связи с «характерной температурой» растворов серной кислоты. Замечу также, что диаграмма § 70 ясно показывает влияние предельных тел $H^2SO^46H^2O$ (47.57%), H^4SO^5 и H^2SO^4 на $\frac{ds}{dt}$. Так, до первого из указанных пределов кривая для 10° обращена выпуклостию к оси ординат, а после 47% ее выпуклость обращена к оси абсцисс.

	$c =$ 101.4	126.7	147.1	171.1	207.1	250.6
	$p =$ 50.34	55.89	59.53	63.11	67.44	71.48% H^2SO^4
Кремерс $s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	14015	14570	14971	15355	15840	16318[1]
Парабола	14015	14582	14967	15356	15840	16306

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 59.88p + 0.3980p^2. \qquad H^2SO^4 \text{ (III)}$$

В этой параболе, обоснованной, между прочим, на той гипотезе (§ 65), что она проходит чрез воду, замечательно, что коэффициент B при p^2 для 15° получился совершенно такой же, как и при 0°, а коэффициент A уменьшился, как и следовало ждать. Для пограничного соединения $H^2SO^42H^2O$ при $\frac{15^\circ}{4^\circ} s = 16500$.

В области (IV) имеем, кроме того:

	$c =$ 316.9	453.2	536.7	$m = 1$[2]
	$p =$ 76.01	81.92	84.29	84.48
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	16860	17525	17761	17777
Парабола	16858	17522	17761	17781

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 323.17p - 1.334p^2. \qquad H^2SO^4 \quad \text{(IV)}$$

Для этой параболы сохранен тот вид, который ей был придан при расчете, относящемся к 0°, т. е. постоянное $C = 0$.

Для области (V) взято, кроме $s = 17\,781$ для $H^2SO^4H^2O$ и $s = 18\,371$ для H^2SO^4 при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ еще 18 277 для $H^2SO^4 + 0.5H^2O$ по § 51 и по § 37, а по этим числам получается парабола:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 18371 + 20.50\,(100 - p) - 3.77\,(100 - p)^2. \qquad H^2SO^4 \text{ (V)}$$

---

[1] Это число по § 59, а предшествующие по § 33, но я не взял данных для $c = 358.8$ и 405.7 ($p = 78.65$ и 80.22), так как они сомнительны (§ 54).

[2] Числа эти получены прямо из определений Кремерса для $\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$, приводя их по его же данным к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$.

Пользуясь числами §§ 37 и 51 для дымящей кислоты получается:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 18371 + 127.5\,(p - 100) + 3.7\,(100 - p)^2. \qquad H^2SO^4\ (VI)$$

Не останавливаясь над сличением производных при 0 и 15° и над другими свойствами полученных парабол, равно как и над отношением парабол H^2SO^4, $NaHSO^4$ и Na^2SO^4, я замечу только, что:

Уд. вес раствора	$H^2SO^4 + 200H^2O$ при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	$= 10171$,	M = 98
» » »	$NaHSO^4 + 200H^2O$ »	10246	120
» » »	$Na^2SO^4 + 200H^2O$ »	10339	142

§ 143. Для $NaClO^3$ Кремерс (§ 131) дает:

$c =$	9.90	20.82	32.18	46.03	56.90
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} =$	1.0626	1.1250	1.1836	1.2479	1.2937

Плотности даны в воздухе. Николь (§ 141) для раствора $100H^2O + NaClO^3$ дает плотность (в пустоте) $d\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.03844$.

Для $NaBrO^3$ Кремерс единовременно с предшествующею солью определяет:

$c =$	1.80	3.63	5.47	7.48	9.01
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} =$	1.0145	1.0292	1.0436	1.0593	1.0707

Для раствора 8.13 г $NaJO^3$ на 100 г воды Кремерс (Pogg. Ann., *99*, 25) дает плотность (в пустоте) $\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} = 1.0698$.

Для *серноватистонатровой соли* Шифф (§ 22) определил (плотности в воздухе):

$p' =$	56.88	37.92	25.28	18.96	12.64	6.32
$d\frac{19^\circ}{19^\circ} =$	1.3434	1.2170	1.1396	1.1030	1.0674	1.0338

Содержание p' выражает число процентов кристаллической соли $Na^2S^2O^35H^2O$.

Данные для растворов буры (Мишеля и Крафта, Фавра и Вальсона) имеются лишь отрывочные и малонадежные.

Для обыкновенной *фосфорнонатровой соли* $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ Г. Шифф (l. c.) дает большой ряд определений (плотности в воздухе, p' содержание кристаллической соли):

$p' =$	10.59	6.99	5.29	4.66	3.50	2.33	1.17
$d\frac{19°}{19°} =$	1.0442	1.0292	1.0220	1.0198	1.0160	1.0114	1.0067

Он же сделал определения для *трехметаллической соли* $Na^3PO^412H^2O$:

$p' =$	22.03	17.60	11.00	8.80	4.40
$d\frac{15°}{15°} =$	1.1035	1.0812	1.0495	1.0393	1.0193

Тогда же (1860) он определил плотности растворов соответственных *мышьяковонатровых солей*, а именно: $Na^2HAsO^4 + 12H^2O$:

$p' =$	35.9	23.9	16.0	12.0	8.0	4.0
$d\frac{14°}{14°} =$	1.1722	1.1102	1.0714	1.0525	1.0344	1.0169

и $Na^3AsO^4 + 12H^2O$:

$p' =$	21.10	16.88	10.55	8.44	4.22
$d\frac{17°}{17°} =$	1.1186	1.0938	1.0577	1.0460	1.0226

У Оствальда (§ 7) также есть определения для растворов некоторых многоосновных солей, например Na^3PO^4 $\left(\frac{1}{d}\text{ при }\frac{20°}{20°} = 0.967987\right)$, Na^2HPO^3 (0.971311), Na^3AsO^4 (0.963774), но их концентрация мне кажется выраженною не достаточно определенно. Надо думать, что растворы Na^3PO^4 и Na^3AsO^4 содержат $\frac{1}{6}$ граммовой частицы на 1000 г раствора, а Na^2HPO^3 содержит в количестве $\frac{1}{4}$ частицы. Он же дал определения для подобных же растворов Na^2SeO^3 $\left(\frac{1}{d}\frac{20°}{20°} = 0.959609\right)$. Na^2CrO^4 (0.963995) и для нескольких натровых солей дву- и трехосновных органических кислот, но и здесь для меня существует тоже сомнение в концентрации. Остановимся только над данными Оствальда для одноосновных органических кислот, для которых даны (§ 141) плотности аммиачных солей. Содержание растворов определяется тем, что на 1000 г раствора взята была половина граммовой частицы соли. Например для муравьинонатровой соли

32 г или $p = 3.2\%$. Оствальд дает здесь, как и в большинстве своих исследований, не плотности d, а удельные объемы, т. е. $\frac{1}{d}$ при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$, поправка на взвешивание в воздухе, судя по мемуару, сделана автором. Здесь приведены данные для самих кислот и для их солей NH^4, Na и K, чтобы облегчить сличение:

В растворе	Кислота HX	Калиевая соль KX	Натровая соль NaX	Аммиачная соль NH^4X
Муравьиная кислота	$\frac{1}{d} = 0.988146$	0.975577	0.978451	0.990998
Уксусная »	991468	975825	978091	991320
Однохлорная уксусная кислота	966689	964116	966975	979521
Двухлорная » »	947377	955487	958361	970909
Трихлорная » »	922659	945342	948179	960717
Пропионовая кислота	993500	975999	978905	991559
Масляная »	995356	976504	979416	992086
Изомасляная »	995592	976281	979199	991881
Гликолевая »	954311	957297	960233	972628
Молочная »	973572	966253	969168	981636

Николь (Phil. Mag., 131, Aug., 1886) также определил плотности растворов $100H^2O + n$ частиц натровой соли при 1) $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ и 2) $\frac{40^\circ}{40^\circ}$:

	$n = 1$		$n = 2$	
	$\frac{20^\circ}{20^\circ}$	$\frac{40^\circ}{40^\circ}$	$\frac{20^\circ}{20^\circ}$	$\frac{40^\circ}{40^\circ}$
Муравьиная соль	1.02345	1.02276	1.04561	1.04436
Уксусная »	1.02280	1.02218	1.04380	1.04279
Масляная »	1.02278	1.02184	1.04349	1.04173

Для растворов *уксуснонатровой соли* $C^2H^3NaO^2$ существуют, кроме того, данные:

1) Франца (§ 127):

p =	5	10	15	20	25	30
$s\frac{17.5^\circ}{4^\circ} =$	1.0292	1.0538	1.0802	1.1074	1.1374	1.1706

2) Фавра и Вальсона (C. r., *79*, 1874). Они выразили состав содержанием N граммовых частиц кристаллической соли $C^2H^3NaO^23H^2O$ (ее плотность 1.441) на 1000 г воды:

$N=$	$d\frac{23.25^\circ}{23.25^\circ}=$	$N=$	$d\frac{23.25^\circ}{23.25^\circ}=$
0	1.000	5	1.128
1	037	6	143
2	066	7	156
3	090	8	168
4	111	9	178

3) Кольрауша (§ 129):

$p = 3.76$ 7.51   20.02% безводной соли

$s\frac{18.1^\circ}{4^\circ} = 1.0181$; $s\frac{17.2^\circ}{4^\circ} = 1.0380$; $s\frac{17.9^\circ}{4^\circ} = 1.1054$

4) Томсена (Thermochemische Untersuchungen, Bd, I, стр. 51): $C^2H^3NaO^2 + + mH^2O$:

$m=$	20	50	100	200
$d\frac{18^\circ}{18^\circ}=$	1.0993	1.0442	1.0230	1.0120

и 5) Герлаха (Die Chemische Industrie, 242, 1886):

$p=$	5	10	15	20	25% $NaC^2H^3O^2 + 3H^2O$
$d\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ}=$	1.015	1.031	1.047	1.063	1.0795

Согласить между собою эти определения и на чем-либо остановиться считаю ныне мало возможным.

§ 144. Из систематических определений, относящихся к растворам *угленатровой соли* Na^2CO^3, мне известны:

1) Герлаха (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 17 и 107):

$p=$	2	4	6	8	10	12	14%
$\frac{15^\circ}{15^\circ}=$	1.02101	1.04201	1.06309	1.08430	1.10571	1.12740	1.14950

Он же определил расширение, которое я прямо даю в виде $\frac{ds}{dt}$, означающих изменение уд. веса, притом только для обыкновенных температур. Так, например, Герлах дает для 5% раствора, считая объем при $0^\circ = 10000$, следующие объемы: $26.5^\circ =$

$=10067$, $38.2° = 10116$, $39.0° = 10114$, $53.4° = 1018.2$, откуда выводим, приняв уд. вес при $0° = S_0$, что $S_t = S_0(1 - 0.000168t - 0.0000032t^2)$, а отсюда $\frac{ds}{dt}$ при $0° = -1.8$, при $15° = -2.8$, при $30° = -3.8$, так как уд. вес 5% раствора при $\frac{0°}{4°} = 10\,549$. Данные для 10% раствора показывают, что $\frac{ds}{dt}$ при $15° = -3.6$, для 15% раствора $= -4.4$. Эти температурные изменения уд. веса близки к тем, какие свойственны растворам NaCl. Прямое интерполирование данных для плотности $\frac{15°}{15°}$ приводит к параболе $d = 10\,000 + 104.45p + 0.150p^2$, а так как, считая воду при 4° за 10 000, должно умножить d на 0.99916, то при $\frac{15°}{4°}$ $s = 9991.6 + 104.37p + 0.150p^2$.

2) Кольрауш (§ 129) определил:

$p = 4.99$	9.98	14.97
$\frac{18.1°}{4°} = 1.0510$	$17.8° = 1.1043$	$19.1° = 1.1582$

Отсюда находим:

$p =$	5	10	15% Na^2CO^3
$s\,\frac{15°}{4°} =$	10520	11056	11603
$9992 + 104.7p + 0.18p^2 =$	10520	11057	11603

Числа Кольрауша немного выше, чем Герлаха, но разность мала, и потому можно признать:

$$\frac{15°}{4°}\,s = 9992 + 104.5p + 0.165p^2.^{1} \qquad Na^2CO^3$$

[1] По отношению к растворам соды должно заметить, на основании сказанного в §§ 94 и 95, что слабейшие растворы занимают объем меньший, чем вода, в них содержащаяся, потому что A более 100. Так, например, 1000 г 1% раствора занимают при 15° объем $\frac{1000}{1.0097} = 990.4$ куб. см, а 990 г воды, содержащейся в растворе, занимают объем 990.8 куб. см. Это отвечает тому, что мы видели для растворов NaHO. И здесь можно ясно видеть, что замечаемое как бы особо исключительное сжатие — вовсе не зависит от развития силы сродства к воде, а есть только результат отношения свойств воды и

3) Фавр и Вальсон (§ 143) и 4) Шифф дают плотности, выражая содержание кристаллической соли $Na^2CO^3 10H^2O$, притом N означает число граммовых получастиц (143 г) соли на 1000 г воды, а p — процент водной соли:

$N =$	1	2	3	4	5	6	7
$d\frac{23.3^\circ}{23.3^\circ} =$	1.048	1.086	1.117	1.142	1.163	1.182	1.198

плотность безводной соли 2.407, водной 1.456.

$p' =$	48.81	32.54	21.70	16.27	10.85	5.425
$d\frac{23^\circ}{23^\circ} =$	1.1995	1.1307	1.0859	1.0638	1.0430	1.0219

5) Томсен (§ 143) определил для $Na^2CO^3 + mH^2O$:

$m =$	50	100	200
$d\frac{18^\circ}{18^\circ} =$	1.1131	1.0593	1.0306

§ 145. Для *серномагнезиальной соли* $MgSO^4$ Герлах определил (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 22 и 106):

$p =$	5	10	15	20	25%
$d\frac{15^\circ}{15^\circ} =$	1.05154	1.10529	1.16222	1.22212	1.28478

Эти числа отвечают параболе $d = 10000 + 99.52p + 0.576p^2$, следовательно,

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 99.44p + 0.576p^2.$$

По определениям Герлаха, расширение растворов $MgSO^4$ выражается следующими объемами, считая объем при $0^\circ = 10000$:

таких натровых соединений, как $NaHO$ и Na^2CO^3, потому что у K^2CO^3 сродство к воде, очевидно, более, чем у Na^2CO^3, а между тем растворы K^2CO^3 все, даже слабейшие, занимают больший объем, чем вода, в них содержащаяся. Должен заметить, что вышеуказанное явление было одним из тех, при помощи которых я убедился, что при изучении растворов выгоднее для существа дела рассматривать прямо уд. веса, а не объемы. Замечу еще, что для Na^2CO^3 коэффициент B при $p^2 = +0.166$, а для $NaHO = -0.167$.

	5%	10%	20%	25%
10°	10011.5	10018	10025.5	1.1027
15	21	30	39.5	41
20	33	44	54	55
25	47	59	70	70

Откуда находим:

$\frac{ds}{dt}15^\circ =$	—2.2	—3.0	—3.5	—3.6

Эти величины более, чем для $MgCl^2$ (§ 117), не только при том же p, но и при одинаковых s, других же наблюдений над расширением растворов $MgSO^4$ мне неизвестно, хотя есть многие определения плотностей. Из них рассмотрим данные Кольрауша (§ 129):

$p=$	4.95	10.09	14.95	24.97
$s\frac{15.4^\circ}{4^\circ}=$	1.0504	$15.8^\circ = 1.1061$	$15.5^\circ = 1.1595$ [1]	$15.3^\circ = 1.2855$

Они дают:

$p=$	5	10	15	25% $MgSO^4$
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10510	11053	11603	12860
$9992+101.2p+0.54p^2=$	10511	11058	11631	12859

Удеманс (§ 117) выразил состав содержанием кристаллической соли $MgSO^4+7H^2O$, а потому $p=0.4878p'$, где p' есть процент водной соли:

$p'=$	$s\frac{11.2^\circ}{4^\circ}=$	$p'=$	$s\frac{11.2^\circ}{4^\circ}=$
0	9996	25	11289
5	10246	30	11566
10	10497	35	11850
15	10754	40	12140
20	11018		

Приведя уд. веса к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ и выразив состав в процентах p безводной соли, получаем параболу: $s=9992+99.03p+0.542p^2$.

[1] В этом числе, вероятно, существует погрешность, судя по всем остальным.

Считая возможным не останавливаться над отрывочными данными Оствальда $\left(\frac{1}{d}\text{ при }\frac{20^\circ}{20^\circ}=0.970075,\ p=3\%\right)$, Николя $\left(207H^2O+ + MgSO^4\text{ при }\frac{20^\circ}{20^\circ}s=1.03201\right)$, Канонникова $\left(18.97\%\text{ кристаллической соли }d\frac{20.4^\circ}{20^\circ}=1.09629\right)$ и др. и даже над систематическими наблюдениями Шиффа,[1] Фавра и Вальсона[2] и Томсена,[3] я считаю необходимым рассмотреть недавние наблюдения Мак-Грегора над слабыми растворами $MgSO^4$, между прочим потому, что они произведены с целию узнать, не повторяется ли над растворами $MgSO^4$, $ZnSO^4$ и $CaCl^2$ то явление, замеченное Мак-Грегором и Ивингом над $CuSO^4$, что слабые растворы занимают меньший объем, чем вода, в них содержащаяся. Этот вопрос мною рассмотрен в §§ 94 и 95 и решен в том смысле, что случай такого рода возможен лишь тогда, когда в формуле $s=9992+Ap+Bp^2$ величина коэффициента A более 100. Для $MgSO^4$ этот коэффициент близок к 100, следовательно возможно было здесь ждать упомянутого явления, но для $CaCl^2$ (§ 120) величина A так далека от 100, что ничего подобного там ждать нельзя, и если Мак-Грегор не нашел для упомянутых солей того, что существует для NaHO, Na^2CO^3, $CuSO^4$ и т. п., то этим лишь

---

[1] Шифф определял процент кристаллической соли ($+7H^2O$):

$p'=$	52.23	34.82	23.21	17.36	11.60	5.80
$s\frac{23^\circ}{23^\circ}=$	1.2863	1.1806	1.11621	1.0862	1.0569	1.0273

[2] Фавр и Вальсон составляли растворы из 1000 г воды и N раз взятых 123 г кристаллической соли:

$N=$	1	2	3	4	5	6	7	8
$s\frac{23.5^\circ}{23.5^\circ}=$	1.056	1.103	1.141	1.174	1.203	1.229	1.252	1.273

[3] Томсен для растворов $MgSO^4+mH^2O$ получил:

$m=$	20	30	50	100
$s\frac{18^\circ}{18^\circ}=$	1.2864	1.1253	1.0649	1.0334

оправдал общий вывод, сделанный в моем исследовании, и показал, что не от сродства к воде зависит то явление, что раствор занимает меньший объем, чем вода, в нем заключающаяся. Главный же интерес представляют определения Мак-Грегора с той стороны, что в них с большим по видимости тщанием определены плотности нескольких слабых растворов в условиях, могущих дать точный результат. Автор брал большие (в $2^1/_2$ л) сосуды с узкими (0.4 кв. см сечение) деленными шейками, наливал их водою, прибавлял в некоторые сосуды определенное количество соли, другие оставлял с водою и определял увеличение объема, вероятно, сохраняя для всех сосудов одну и ту же температуру. По приращению объема легко судить о приращении уд. веса.[1] К сожалению, подлинное исследование Мак-Грегора (Trans. Roy. Soc. Canada, 3, стр. 15) мне неизвестно, а в реферате (Wied. Beiblätter, *11*, 412, 1887) не сказано, к воде при какой температуре отнесены данные уд. веса. Данные, помещенные в реферате:

$p =$	0.191	0.380	0.569	0.758	1.132% $MgSO^4$
$s\ 9.5° =$	1.00170	1.00346	1.00526	1.00705	1.01060

Надо думать, что вода при той же температуре принята за единицу, но все же сделать ближайшее сличение с другими наблюдениями я не считаю возможным по трем причинам: 1) другие наблюдения близки к 15°, а эти отвечают 9.5°, расширение же слабых растворов неизвестно, 2) формула $d = 10\,000 + 99.52p + 0.576p^2$, выведенная выше для $\frac{15°}{15°}$ из определений Герлаха, дает для 5% меньшее число 1.0512, чем Герлах (10 515), а для 1.134 она дает число (10 113.4) большее, чем Мак-Грегор (10 106.0), и 3) так как слабейшие растворы H^2SO^4 требуют особой параболы, то, быть может, она необходима и для растворов некоторых солей, но для признания этого необходимы проверенные определения,

[1] Упомянутые в § 63, начатые мною исследования слабых растворов именно производились подобным же образом, и я очень рад, что исследования Мак-Грегора явились раньше, чем я успел обратиться к этому предмету, потому что я вижу теперь, чего следует избежать.

чего еще нет для растворов $MgSO^4$. Было бы желательно иметь числа одного и того же наблюдателя для растворов как самых слабейших, так и обычных концентраций, а до тех пор нельзя сделать общего вывода относительно изменения законности при переходе от слабых растворов к более крепким. Поэтому я считаю наиболее надежным в настоящее время взять среднее из данных Герлаха, Кольрауша и Удеманса:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 99.89p + 0.553p^2. \qquad MgSO^4$$

Немалый интерес представляют растворы двойных солей по отношению к составным частям, а потому приведу числа для двойной *серномагнезиальной соли* $MgK^2(SO^4)^2 + 6H^2O$, растворы которой определял Шифф (§ 22), выразив содержание числом процентов p' кристаллической соли:

p' =	21.09	14.06	9.38	7.03	4.69	2.35
$d\frac{15^\circ}{1^\circ}$ =	1.1467	1.0954	1.0620	1.0464	1.0303	1.0150

Для *азотномагнезиальной соли* $Mg(NO^3)^2$ сделаны определения Шиффом[1] (§ 22), выразившим состав опять содержанием водной соли ($+ 6H^2O$):

p' =	60.05	40.04	26.69	20.02	13.34	6.67
$d\frac{21^\circ}{21^\circ}$ =	1.5969	1.1840	1.1162	1.0847	1.0549	1.0267

Удеманс (§ 117) также выразил содержание числом процентов водной соли $MgN^2O^66H^2O$:

[1] Кольрауш (§ 129) сам сомневается в чистоте своей соли:

p =	5.1	10.2	17.3% MgN^2O^6
$\frac{17.4^\circ}{4^\circ}$ =	1.0388	17.9° = 1.0781	18.7° = 1.1388

Мало внушают доверия и числа Вагнера (Wied. Ann; *18*, 259, 1883), который для безводной соли определил при «обыкновенной температуре»: 39.77% = 1.4298; 34.19% = 1.2000; 18.62% = 1.1025. Среднее данное, вероятно, содержит опечатку.

$p' = 5$	$s\frac{14^\circ}{4^\circ} = 1.0202$	$p' = 30$	$s\frac{14^\circ}{4^\circ} = 1.1347$
10	0418	35	1649
15	0639	40	1909
20	0869	45	2176
25	1103	48	2397

Для растворов той же соли есть еще отрывочные данные у Оствальда $\left(\frac{1}{d} \text{ при } \frac{20^\circ}{20^\circ} = 0.972522 \text{ для } p = 3.7\%\right)$ и др., но существующий запас сведений не отличается ни стройностию, ни взаимным согласием.

Из других *солей магния* мне известно только данное Канонникова (§ 139) для муравьиной соли $Mg(CHO^2)^2$: $p = 3.74$, $d\frac{22.6^\circ}{20^\circ} = 1.0200$.

Для растворов *солей алюминия* мне известны только немногие отрывочные определения, особенно же принадлежащие Фавру и Вальсону (C.r. *75*, 800, 1872 и § 130). Для раствора $Al^2(SO^4)^3$, содержащего на 100 воды 5 717 соли, они дают при 22° $d = 1.0568$. Они исследовали также растворы, содержащие на 1000 г воды граммовый эквивалентный вес разных квасцов, взятых в безводном состоянии:

Квасцы с	KAl	$t = 21.8^\circ$	$d = 1.0595$
» »	NH^4Al	21.8	521
» »	KFe	15.0	600
» »	NH^4Fe	21.8	535
Фиолетовые	KCr	21.0	636
»	NH^4Cr	21.0	567
Зеленые	KCr	22.0	602
»	NH^4Cr	22.0	517

Кольрауш определил, что при содержании 4.97% $KAl(SO^4)^2$ при $\frac{14.9^\circ}{4^\circ}$ $s = 1.0474$.

Герлах (Die chemische Industrie, 244, 1886) определил для тех же кристаллизованных квасцов:

$p' =$	4	8	12%
$d\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ} =$	1.0205	1.0415	1.0635

Для *серноглиноземной соли* $Al^2(SO^4)^3$ есть определения К. Реусса (Ber., 2890, 1884):

$p=$	5	10	15	20	25% безводной соли
$\frac{15^\circ}{4^\circ}$	10569	11071	11574	12074	12572
$\frac{25^\circ}{4^\circ}$	10503	11022	11522	12004	12483
$\frac{35^\circ}{4^\circ}$	10450	10960	11460	11920	12407
$\frac{45^\circ}{4^\circ}$	10356	10850	11346	11801	12295

Автор для 15° считает возможным выразить уд. вес чрез $s = 10070 + 100\,p$, и, действительно, эта формула для вышеуказанных процентов дает:

$$s\ \frac{15^\circ}{4^\circ} = 10570 \quad 11070 \quad 11570 \quad 12070 \quad 12572,$$

но так как для воды она дает 10 070, то очевидно, что либо в определения вкралась погрешность, или для слабейших растворов должно признать другую параболу.[1] По данным Фавра и Вальсона для $c = 5.717$ или $p = 5.22$ при $\frac{22^\circ}{22^\circ}\ d = 10568$, а потому $\frac{22^\circ}{4^\circ} s = 10448$, а при $\frac{15^\circ}{4^\circ} s = 10588$, что очень близко к формуле, которая требует для $p = 5.22$ при $\frac{15^\circ}{4^\circ}\ s = 10592$, чем подтверждается вывод.

Но если его принять, то в растворах серноглиноземной соли должно видеть большой интерес не только потому, что здесь при малом содержании соли должно признать особую параболу, но еще и в том отношении, что коэффициент при p вышел $= 100$ и, следовательно, в объеме раствора должна быть близость к объему воды, содержащейся в растворе (§§ 94, 95). Если разочтем объемы, как в § 94, то получим:

---

[1] А именно для $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ должно принять примерно до 6% $s = 9992 + 169.4p - 15.2p^2$, а от 10% $s = 10035 + 105.34p - 0.15p^2$. Тогда обе параболы и особенно первая представят явление исключительное и заставляющее решить — зависит ли полученный результат от существа явлений, происходящих при растворении $Al^2(SO^4)^3$, или от погрешностей произведенных определений.

Граммы $Al^2(SO^4)^3$			50	100	150	200	250
»	воды		950	900	850	800	750
Объем	раствора	15°	964.2	903.3	864.0	828.2	795.4
»	воды	15°	950.7	900.7	850.6	800.6	760.6
Разность объемов			+13.5	+2.6	+13.4	+27.6	+44.8

Следовательно, при содержании около 10% объем раствора ближе всего к объему воды, что составляет явление, достойное проверки новыми определениями.

§ 146. Для *сернокалиевой соли* Кремерс в первом своем мемуаре (1855, § 131), не исправляя плотность на пустоту, определил:

$c=$	2.46	4.98	7.49	10.21	12.29
$d\frac{19.5°}{19.5°}=$	1.0193	1.0385	1.0568	1.0763	1.0909
$p=$	2.40	4.74	6.97	9.26	10.95% K^2SO^4

Он же (§ 139) определил расширение двух растворов, считая, как всегда, объем при $19.5° = 0$, но на этот раз не дал объема для 0°:

	40°	60°	80°	100°
$d\frac{19.5°}{19.5°}=1.0376$	1.00683	1.01616	1.02774	1.04135
1.0715	728	1659	2799	4116

Числа Герлаха (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 21 и 105) близки к этим:

$p=$	1	3	5	7	9% K^2SO^4
$d\frac{15°}{15°}=$	1.00820	1.02450	1.04105	1.05790	1.07499
$s\frac{15°}{4°}=$	10073	10236	10401	10570	10741
Парабола	10072	10236	10402	10570	10741

Последняя строка рассчитана по параболе

$$s\frac{15°}{4°} = 9992 + 80.45p + 0.306p^2. \qquad K^2SO^4$$

Для 9%-го раствора Герлах определил расширение, v $0° = 1$, $10° = 1.0015$, $20° = 1.0039$, $30° = 1.0072$. Отсюда $\frac{ds}{dt} 15° = -2.0$. Сравнивая с Na^2SO^4, видим, что отношение подобно тому, какое видели у KCl и NaCl.

Кольрауш (§ 129) определил: $p = 4.95$, $s\frac{15.6°}{4°} = 1.0396$; $p = 10.00$, $s\frac{19.8°}{4°} = 1.0808$. Это последнее число дает $s\frac{15°}{4°} = 1.0819$, а предшествующая парабола 1.0827, разность довольно значительная, но в определениях плотности растворов многих солей такие разности и еще гораздо бо́льшие постоянно встречаются, что и заставляет меня многие растворы особо подробно не рассматривать.

Из отрывочных наблюдений над K^2SO^4 упомяну: Николя (§ 141) для $K^2SO^4 100H^2O$ $\frac{20°}{20°} = 1.07296$, $\frac{40°}{40°} = 1.07172$ и для $K^2SO^4 200H^2O$ $\frac{20°}{20°} = 1.03762$, $\frac{40°}{40°} = 1.03694$, Оствальда (§ 117) $p = 4.35$, $d\frac{20°}{20°} = 1.03533$ и Канонникова (§ 139) $p = 8.53$, $s\frac{25°}{20°} = 1.06914$ и $p = 7.45$, $s\frac{22.6°}{20°} = 1.06111$.

Для *кислой сернокалиевой соли* есть данные Кольрауша (§ 129):

$p =$	5	10	20	27% $KHSO^4$
$s\frac{18.4°}{4°} =$	1.0353	1.0725	1.1514	1.2108

Так как Гротриан (Wied. Ann., *8*, 539,1879) указывает, что раствор, имеющий при $s\frac{19.2°}{4°} = 1.1479$, при $29.0° = 1.1423$, при $35.7° = 1.1386$, то изменение плотности растворов $KHSO^4$ должно считать близким к H^2SO^4, при том же уд. весе, что и дает возможность по данным Кольрауша определить s при $\frac{15°}{4°}$:

	5%	10%	20%	27%
	= 10362	= 10738	= 11533	= 12131
Парабола	10361	10741	11538	12124

$$s\frac{15°}{4°} = 9992 + 72.5p + 0.24p^2. \qquad KHSO^4$$

Следовательно, оба коэффициента для $KHSO^4$ менее, чем для K^2SO^4. То же в соответственных солях натрия.

Для *хромовокалиевой соли* K^2CrO^4 Кремерс (§ 131) определил (в 1855 г.):

$c =$	11.84	23.60	36.91	51.18	73.64
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} =$	1.0886	1.1669	1.2463	1.3222	1.4256
$p =$	10.57	19.09	27.00	33.85	42.40

Шифф (§ 22) нашел (1858):

$p =$	38.44	25.63	17.09	12.81	8.54	4.27% K^2CrO^4
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} =$	1.3787	1.2333	1.1476	1.1087	1.0703	1.0349

Данные обоих относятся к тем же температурам и представляют большую близость, а потому взято среднее, которое дало для $\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$ параболу $d = 10000 + 78.33p + 0.507p^2$. Для поправки на взвешивание в пустоту следует отнять $0.0012(d - 10000)$, для приведения к $\frac{19.5^\circ}{4^\circ}$ умножить на 0.99816. Тогда для $\frac{19.5^\circ}{4^\circ}$ получается парабола $s = 9981.6 + 78.10p + 0.505p^2$. Так как при воде переход от 19.5° к 15° повышает уд. вес на 10, а при уд. весе 12000 серная кислота для того же изменения температуры увеличивает уд. вес на 30, хромовая же кислота изменяется от температуры почти как серная (§ 109), то я считаю возможным допустить, что для перехода от $\frac{19.5^\circ}{4^\circ}$ к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ должно к уд. весу растворов K^2CrO^4 прибавить $10 + 0.01(s - 9982)$, а тогда:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 78.9p + 0.51p^2. \qquad K^2CrO^4$$

При подобных предложениях, без всякого сомнения, получается погрешность результата, но она едва ли может превосходить десятичные доли уд. веса, а получаемый результат становится сравнимым с другими, относимыми к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$. При сравнении с K^2SO^4

очевидно, что коэффициент A при p изменился мало, а B при p^2 очень сильно.

Для *двухромовокалиевой соли* $K^2Cr^2O^7$ есть данные Кремерса (l. c.): $c=6.08$ $(p=5.73)$, $d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=1.0405$, $c=13.10$ $(p=11.59)$, $d=1.0848$, откуда $d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=10000+68.24p+0.425p^2$. Определений, однако, так мало, что на них опираться невозможно, но они могут показать отношение между растворами CrO^3, K^2CrO^4 и $K^2Cr^2O^7$.

§ **147.** Для растворов *азотнокалиевой соли* (селитры) имеется много систематических и отрывочных определений. На первом плане поставим определения Кремерса (§ 131, 1855):

$c=$	5.12	10.64	16.34	21.90	27.37
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=$	1.0307	1.0618	1.0920	1.1198	1.1457
$p=$	4.87	9.60	14.04	17.97	21.49

Это дает для $d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}=10000+61.58p+0.286p^2$.

Кремерс позднее (§ 139) определил расширение, но не дал объемов при 0°, так что определения идут только от 19.5° $(v=1)$, но я расчел по данным до 80° изменение уд. веса и, эксполируя, определил $\frac{ds}{dt}$ при 15°, особенно для того, чтобы сличить с наблюдениями Шмидта над расширением растворов селитры.

$\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}$	40°	60°	80°	100°	
$d=1.0695$	$v=1.00816$	1.01836	1.03051	1.04437	$p=10.8$
1.1275	916	1988	3217	4587	19.0

Для первого раствора получается $d_t=10760-2.9t-0.0235t^2$, откуда для 10.8% $s_0-s_{15}=49$, $s_{15}-s_{30}=59$, 17.5° $\frac{ds}{dt}=-3.7$. Для 19% $s_0-s_{15}=62$, $s_{15}-s_{30}=70$ и 17.5° $\frac{ds}{dt}=-4.5$, потому что $d_t=11357-3.8t-0.02t$. Так как для воды $\frac{ds}{dt}$ при 17.5° $=-1.8$, то можно расчесть значения этой производной и для

всех других растворов, а это необходимо для перехода от $\frac{19.5°}{4°}$ к $\frac{15°}{4°}$. Введя все поправки в предшествующую параболу, получаем по данным Кремерса: $s\frac{15°}{4°} = 9992 + 61.98p + 0.285p^2$.

Шмидт (§ 116) нашел (1859):

$p =$	4.26	8.01	8.65	12.52	16.79	20.36	23.267
$\frac{15°}{15°} =$	1.02714	1.05165	—	1.08218	1.11217	1.13822	—
$\frac{20°}{20°} =$	686	110	1.05534	142	121	703	1.15888
$\frac{ds}{dt}17° =$	—2.3	—2.9	—	—3.4	—3.9	—4.4	—

Последняя строка вычислена мною, отнеся уд. вес к воде при $4° = 10000$. Она показывает, что все данные Шмидта для $\frac{ds}{dt}$ немного менее, чем у Кремерса, но разность мала. Данные для $\frac{15°}{4°}$ дают параболу: $s = 9992 + 62.29p + 0.270p^2$. Разность вывода от Кремерса незначительна, например, для 10% по Кремерсу 10 640, по Шмидту 10 641.

Герлах (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 23, 1859) определил:

$p =$	5	10	15	20%	KNO^3
$d\frac{15°}{15°} =$	1.03207	1.06524	1.09977	1.13599	
$s\frac{15°}{4°} =$	10312	10643	10988	11350	
Парабола	10311	10643	10990	11350	

Последняя строка считана по параболе $s = 9992 + 62.44p + 0.273p^2$.

Ввиду значительного согласия вывода трех разобранных исследований, считаю возможным принять среднее:

$$s\frac{15°}{4°} = 9992 + 62.24p + 0.276p^2. \qquad KNO^3$$

$p =$	5	10	15	20% KNO^3
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10310	10642	10988	11347
$\frac{ds}{dp}\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	65.0	67.8	70.5	73.2
$\frac{ds}{dt}\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	—2.5	—3.5	—4.1	—4.7

Убеждение в справедливости этого вывода получается, например, чрез сравнение вычисленных уд. весов с наблюденными Кольраушем (§ 129):

$p =$	5.03	9.97	16.0	20.0	22.0
$s\frac{t^\circ}{4^\circ} =$	1.0314	1.0642	1.105	1.133	1.147
$t =$	15.1°	15.1°	18.0°	17.5°	19.9°
Парабола =	1.0312	1.0640	1.1047	1.1335	1.1471

Очевидно, что при такой степени согласия дальнейшее обсуждение данных не может увеличить точность вывода, потому что нет повода думать, что другие наблюдатели дали числа, превосходящие выше рассмотренные по точности. А потому я не рассматриваю не только наблюдений Ф. Ф. Бейльштейна (1856, § 22) и Шиффа (1858), но даже и данных новейших, таких, как Томсена, Оствальда и Николя. Однако цитирую числа Педжа и Кейтлея (§ 25), потому что они касаются насыщенного раствора. Они дают при $\frac{15.6^\circ}{15.6^\circ}$ в воздухе, для $c = 26.04$ и 26.30 плотность 1.14145 и 1.14178, т. е. в среднем для $p = 20.74\%$ $s\frac{15.6^\circ}{4^\circ} = 1.14038$, следовательно при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ $s = 11406$, а парабола дает 11 401. Разность едва ли превосходит погрешность определений. Из определений этих же исследователей упомяну, что в насыщенном растворе натровой и калийной селитры они нашли на 100 частей воды 15.29 KNO^3 и 40.39 $NaNO^3$, и он при $\frac{15.6^\circ}{15.6^\circ}$ имеет плотность 1.47822; насыщенный раствор, содержащий 18.79 KNO^3 и 23.03 $NaCl$ (на 100 частей воды) $d = 1.33092$ при той же температуре, а на-

сыщенный раствор 0.82 KCl, 22.51 NaCl и 18.33 KNO^3 $d = 1.32974$. Известно, по многим существующим исследованиям, как сложен вопрос насыщения смесью солей, и я его поэтому здесь не желаю поднимать и упоминаю о нем только для того, чтобы обратить внимание на изучение уд. весов подобных смешанных растворов, потому что чрез это можно надеяться уяснить многие стороны этого интересного предмета.

§ 147 bis. Из солей, составленных подобно селитре, есть данные для *хлорноватокалиевой* (бертолетовой) соли $KClO^3$: 1) у Кремерса (§ 131): $c = 5.12$ и 6.25, плотность в воздухе при $\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} = 1.0331$ и 1.0377; 2) у Булыгинского (Pogg. Ann., *134*, 452):

$$p = 4.640 \quad 7.572 \quad 10.405 \quad 13.218$$

$$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.0270 \quad 1.0465 \quad 1\ 0657 \quad 1.0862;$$

3) у Николя (§ 141) для раствора $100H^2O + KClO^3$ $d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.04122$ и (Phil. Mag., 99, Febr., 1883) 1.04131, при $\frac{40^\circ}{40^\circ} = 1.04014$ и 4) у Кольрауша (§ 129) $p = 4.98$ $s\,\frac{15.3^\circ}{4^\circ} = 1.0314$.

Для *бромноватокалиевой соли* $KBrO^3$ Кремерс (§ 131): $c = 6.46$, $d\,\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} = 1.0463$. Для *иодноватой* соли KJO^3 он же определил $c = 9.08$ $d\,\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} = 1.0741$.

Фосфорная однокалиевая соль KH^2PO^4, Кольрауш (§ 129):

$p =$	5	10	15%
d	$\frac{18.8^\circ}{4^\circ} = 1.0339$	$17.1^\circ = 1.0693$	$18.9^\circ = 1.1089$

Кроме данных Оствальда (§ 143), для калиевых солей органических кислот приведем еще из определений Кремерса (Pogg. Ann., *98*, 58, 1856) данные для *виннокаменных солей*, а именно для *средней калиевой* $C^4H^4K^2O^6$:

$c =$	21.03	45.76	76.75	108.64	152.10
$d\,\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} =$	1.1198	1.2299	1.3355	1.4194	1.5051

Для средней *натровой соли*:

$c =$	8.92	18.32	28.59	40.07	50.77
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} =$	1.0587	1.1136	1.1669	1.2199	1.2636

Для *средней калийнонатровой соли* $C^4H^4KNaO^6$:

$c =$	21.48	41.56	66.66	93.56	122.62
$d\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ} =$	1.0674	1.1228	1.1840	1.2410	1.2948

Для этой же двойной соли Герлах (Die chemische Industrie, 1886, стр. 243) определил:

$p =$	7.458	14.896	22.344	29.792	37.240
$d\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ} =$	1.0510	1.1050	1.1600	1.2230	1.2890

Он здесь же определил и плотность растворов калиевой соли $C^4H^4K^2O^6$

$p =$	10	20	30	40	50%
$d\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ} =$	1.0650	1.1350	1.2110	1.2430	1.3815

Кольрауш (§ 129) для *уксуснокалиевой соли* $C^2H^3KO^2$ получил:

$p =$	5.03	10.06	29.93	50.50	70.41
$s\frac{t^\circ}{4^\circ} =$	1.0228	1.0468	1.1482	1.2618	1.3738
$t =$	15.6°	15.3°	15.3°	14.8°	15.4°

Растворы той же уксуснокалиевой соли определял и Герлах (Die chemische Industrie, 241, 1886):

$p =$	10	20	30	40	50	60
$d\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ} =$	1.0490	1.1005	1.1545	1.2105	1.2685	1.3285

Отсюда следует, например, что для 50.5% при $\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ}\, d = 1.2715$, при $\frac{17.5^\circ}{4^\circ}\, s =$ $= 1.[illegible]699$, а принимая $\frac{ds}{dt} = -5$ при $\frac{14.8^\circ}{4^\circ}$ $s = 1.2712$, а по Кольраушу 1.2618. Разность 94 соответствует почти 2%.

Для *средней щавелевокалиевой соли* $C^2K^2O^4$ Кольрауш дал:

$p = 4.90$	9.95
$\frac{14.9^\circ}{4^\circ} = 1.0359$	$s\ \frac{15.4^\circ}{4^\circ} = 1.0746$

Для этой же соли есть определения у Франца (§ 127):

$p =$	5	10	15	20	25% $C^2K^2O^4H^2O$
$s\ \frac{17.5^\circ}{4^\circ} =$	1.0337	1.0656	1.0977	1.1306	1.1638

Он дает для 2% *кислой соли* (кристаллической) $C^2HKO^4 2H^2O$ при $\frac{17.5^\circ}{4^\circ} = 1.0110$, при содержании 5% = 1.0271. Для *четырехкислотной*, тоже кристаллической, $C^2HKO^4C^2H^2O^4 + 2H^2O$ при 1% $s = 1.0047$, при 2% = 1.0093, при 2.3% = 1.0131.

В своем исследовании о светопреломляющей способности растворов Канонников (§ 139) определил:

Виннокалиевая соль $C^4H^4K^2O^6$	$p = 14.24$	$\frac{22.4^\circ}{20^\circ} = 1.09383$
Метилсернокалиевая соль CH^3KSO^4	14.67	$\frac{22.0^\circ}{20^\circ} = 1.08138$
Этилсернокалиевая соль $C^2H^5KSO^4$	15.47	$\frac{21.0^\circ}{20^\circ} = 1.07572$
Муравьинокалиевая соль $CHKO^2$	13.67	$\frac{22.0^\circ}{20^\circ} = 1.08065$
Щавелевокалиевая соль $C^2K^2O^4$	8.13	$\frac{21.4^\circ}{20^\circ} = 1.06000$

§ 148. Растворы *углекалиевой соли* (поташа) K^2CO^3 изучены Герлахом (Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 19 и 109):

p	$d\ \frac{15^\circ}{15^\circ}$	Парабола (A)	Δ	p	$d\ \frac{15^\circ}{15^\circ}$	Парабола (A)	Δ
5%	1.04572	10451.4	+5.8	30%	1.30105	13017.3	−6.8
10	1.09278	10923.4	+4.4	35	1.35885	13592.3	−3.8
15	1 14179	11416.0	+1.9	40	1.41870	14187.8	−0.8
20	1.19286	11929.2	−0.6	45	1.48041	14803.8	+0.3
25	1.24575	12463.0	−5.5	50	1.54408	15440.5	+0.3

Приняв одну параболу (A) $d\frac{15^\circ}{15^\circ} = 10\,000 + 88.23p + 0.4116p^2$, получаем такое изменение разностей Δ, которое указывает, что либо в наблюдениях есть систематическая погрешность, или парабола недостаточна. Для решения необходимо обратиться к другим определениям, а для них сперва должно знать $\frac{ds}{dt}$. Для растворов K^2CO^3 Герлах дал очень полное исследование расширения, которое выразил, считая объем при $0^\circ = 10\,000$:

K^2CO^3	10%	20%	30%	40%	50%
$t = 15^\circ$	$v = 1038$	10048	10051	10054	10054
30	88	105	111	113	111
50	173	194	198	194	190
70	282	298	291	280	270
90	403	404	388	369	353

Эти данные от 0 до 100° можно выразить следующим образом:

p	$S_t = S_0 + Dt + Et^2\left(\frac{t^\circ}{4^\circ}\right)$	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{40}$	$\frac{ds}{dt}\,15^\circ$
10%	$10959 - 2.283t - 0.0278t^2$	40.5	53.0	—3.1
20	$11977 - 3.635t - 0.0178t^2$	58.5	66.6	—4.2
30	$13069 - 4.495t - 0.0108t^2$	69.9	74.7	—4.8
40	$14253 - 5.130t - 0.0057t^2$	78.2	80.8	—5.3
50	$15512 - 5.610t - 0.0029t^2$	84.8	86.1	—5.7

Эти равенства ясно показывают тот род правильности в изменении расширения вместе с составом, который скрывается совершенно, когда вместо уд. весов взяты объемы. Так, здесь очевидно, что коэффициент — D с концентрацией возрастает, а — E (при t^2) уменьшается, чрез что все выражение приближается к линейному или к тому, что разность $s_0 - s_{15}$ становится одинаковою с $s_{15} - s_{30}$. Возрастание $\frac{ds}{dt}$ с увеличением процента идет также весьма правильно, но, однако, не может быть представлено одною параболою от воды до насыщения, что составляет новое указание на необходимость, быть может, двух парабол.

Кольрауш (§ 129) сделал следующие определения:

$p =$	4.93	9.79	19.64	29.52	39.76	48.70
$s\frac{8^\circ}{4^\circ} =$	1.0445	1.0898	1.1883	1.2947	1.4142	1.5261
$t =$	14.2°	15.3°	14.7°	15.3°	15.0°	15.0°

Отсюда получаем, введя соответственные поправки:

	$p =$	5	10	20	30	40	50% K^2CO^3
Кольрауш	$\frac{15^\circ}{4^\circ}$	10450	10919	11919	13002	14171	15429
Герлах		10448	10919	11919	12999	14175	15427

Эти числа, утверждая друг друга, показывают, что парабола

$$s = 9992 + 87.92p + 0.4155p^2,$$

отлично удовлетворяющая данным для 20—50%, дает для 5% 10442, для 10% 10913, т. е. не отвечает, в пределе согласия данных, слабым растворам, а потому можно думать, что для них необходима другая парабола. Однако, так как в существующих данных обоих исследователей возможно допустить погрешность, то до появления еще иных точнейших определений можно довольствоваться одною параболою. Но считаю, однако, возможным ныне окончательно решить вопрос о числе парабол, здесь необходимых, тем более, что не знаю никаких даже отрывочных наблюдений, кроме Бейльштейна (§ 22), которые могли бы содействовать разрешению вопроса. Ф. Ф. Бейльштейн дает:

$c =$	4	2.7708	2.0760
$d\frac{6^\circ}{6^\circ} =$	1.0347	1.0246	1.0178

Вводя поправки на отношение к воде $4^\circ = 10000$, и к температуре 15°, а также на взвешивание в пустоте, получаем отсюда:

$p =$	3.85	2.70	2.03
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10311	10232	10166

По числам Герлаха и Кольрауша для 5 и 10% получаем для указанных процентов:

10343 10237 10176

Все числа Бейльштейна ниже, чем рассчитанные по Герлаху и Кольраушу, но и вышеприведенная парабола дает уд. веса также низшие чем числа Герлаха и Кольрауша для слабых растворов, а потому ныне нет надлежащего повода признавать для слабых растворов особую параболу.

Для кислой *углекалиевой соли* $KHCO^3$ есть только два определения Кольрауша: $p = 4.94$, $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10\,324$ и $p = 10\%$, $\frac{15.6^\circ}{4^\circ} = 1.0673$.

§ 149. *Азотнокальциевая соль* исследована Фавром и Вальсоном (§ 121). Они определяли количества c' кристаллической соли $Ca(NO^3)^2 + 4H^2O$ на 100 воды и плотности d при $\frac{24.65^\circ}{24.65^\circ}$ (в воздухе):

$c' =$	10	20	30	50	70	100	120
$d =$	1.0481	1.0897	1.1268	1.1904	1.2428	1.3053	1.3380

Вагнер (Wied. Ann., *18*, 259, 1883) не указал температуры, к которой относятся его определения ($40.13\% = 1.3857$; $30.10\% = 1.2739$; $17.55\% = 1.1714$).

Кольрауш (§ 129) дает:

$p =$	6.34	12.68	25.36	38.05	50.74% CaN^2O^6
$s\,\frac{t^\circ}{4^\circ} =$	1.0493	1.1028	1.2230	1.3602	1.5211
$t =$	18.4°	19.3°	19.0°	10.2	17.8°

Для приведения этих данных к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ можно взять $\frac{ds}{dt}$ от растворов KNO^3 (§147), не рискуя впасть в большие погрешности, но согласие предшествующих определений и некоторых отрывочных[1] недостаточно велико, чтобы можно было решиться на их основании дать параболическое выражение для растворов этой соли. Однако, судя по этим данным, должно думать, что од-

[1] Например, Канонникова (§ 139) $p = 17.38$ $\frac{23.6^\circ}{20^\circ} = 1.10016$. Он же дает для муравьиной соли $Ca(CHO^2)^2$ $p = 6.86$ $\frac{23.0^\circ}{20^\circ} = 1.04876$.

ной параболы здесь достаточно. У Франца (§ 127) есть наиболее полный ряд данных, которые отнесены к $\frac{17.5^\circ}{4^\circ}$ и исправлены на взвешивание в пустоте, но ни по способам приготовления и анализа, ни по приемам для определения уд. веса исследования этого наблюдателя не внушают полного доверия.

p	$\frac{17.5^\circ}{4^\circ}$	p	$\frac{17.5^\circ}{4^\circ}$	p	$\frac{17.5^\circ}{4}$	p	$\frac{17.5^\circ}{4}$
5	1.0451	20	1.1736	35	1.3276	50	1.5148
10	0862	25	2220	40	3846	55	5874
15	1387	30	2724	45	4468	60	6660

Есть повод думать, что в этих определениях заключаются немалые погрешности, для чего достаточно сличить данное для 50% с определением Кольрауша. Даже данное для 5% много выше, чем следует из определений Кольрауша. Имея это в виду, можно принять, что определения Франца дают для $s\frac{17.5^\circ}{4^\circ} = 9987 + 73.1p + 0.62p^2$, но, конечно, без всякой уверенности в точности этого результата тем более, что Герлах (§ 147 bis) дает числа, весьма значительно отличающиеся от всех других:

$p' =$	10	20	30	40	50	60
$\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ}$	1.059	1.12′	1.195	1.272	1.355	1.445

p' означает число процентов кристаллической соли. Ее состав Герлах принимает $Ca(NO^3)^2 2H^2O$, тогда как общепринято до сих пор, что азотнокальциевая соль кристаллизуется с 4 паями воды. Очевидно, что до новых, лучших и подробных определений нельзя с уверенностию судить о плотностях растворов рассматриваемой соли — как и многих других.

У Франца (l. c.) есть данные для *уксуснокальциевой соли* $Ca(C^2H^3O^2)^2$:

$p =$	5	10	15	20	25	30
$\frac{17.5^\circ}{4^\circ} =$	1.0330	1.0492	1.0666	1.0874	1.1130	1.1706

§ 150. Из соединений, отвечающих хрому, кроме хромовокалиевых солей (§ 146), мне известны данные только для *хромовых квасцов* $KCr(SO^4)^2$. Отрывочные определения Фавра и Вальсона даны в § 145. Между систематическими определениями должно указать на данные Франца (§ 127):

$p =$	5	10	15	20	25	30	35
$s\,\frac{17.5^\circ}{4^\circ} =$	1.0174	1.0342	1.0524	1.0742	1.1004	1.1274	1.1572
$p =$	40	45	50	55	60	65	70
$s\,\frac{16.5^\circ}{4^\circ} =$	1.1896	1.2352	1.2894	1.3704	1.4566	1.5452	1.6362

Для соединений марганца есть данные (кроме $MnCl^2$, § 127) для $MnSO^4$ и $Mn(NO^3)^2$, но ни для солей окиси, ни для солей марганцовистой или марганцовой кислот наблюдений мне неизвестно. Для *серномарганцовистой соли* $MnSO^4$ Фавр и Вальсон дали определения, выразив состав содержанием N числа граммовых эквивалентов (= 120.5) кристаллической соли ($MnSO^45H^2O$) на 1000 г воды, а плотность d дали (в воздухе) при $\frac{23^\circ}{23^\circ}$:

$N =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$d =$	1.068	1.128	1.181	1.227	1.269	1.306	1.341	1.371	1.399	1.426

Вагнер (§ 149) не дал температур:

$p =$	22.08	18.80	11.45% $MnSO^4$
$d =$	1.3082	1.2513	1.1469

Герлах (§ 126) определил:

p'	$\frac{15^\circ}{15^\circ}$	p'	$\frac{15^\circ}{15^\circ}$	p'	$\frac{15^\circ}{15^\circ}$	p'	$\frac{15^\circ}{15^\circ}$
0	1.0000	15	1.1001	30	1.2150	45	1.3495
5	320	20	1363	35	2579	50	3986
10	650	25	1751	40	3038	55	4514

Содержание здесь выражено процентами p' водной соли $MnSO^44H^2O$, а потому процент безводной соли $p = p' \cdot 0.6771$.

По-видимому, здесь недостаточно одной параболы, но вследствие отсутствия согласия в данных разных наблюдателей, я не считаю возможным высказываться с определенностию.

Для *азотномарганцовистой соли*, кроме не вполне описанных определений Вагнера (§ 149):

$p =$	49.309	29.602	18.309% MnN^2O^6
$d =$	1.5056	1.3227	1.1482

известны определения Удеманса (§ 117), выразившего состав растворов числом процентов p' водной соли $Mn(NO^3)^2 + 6H^2O$ ($p = p' \cdot 0.6237$):

p'	$\frac{8^\circ}{4^\circ}$	p'	$\frac{8^\circ}{4^\circ}$	p'	$\frac{8^\circ}{4^\circ}$
0	$s = 0.9999$	25	$s = 1.1377$	50	$s = 1.3074$
5	1.0253	30	1688	55	3459
10	517	35	2012	60	3861
15	792	40	2352	65	4281
20	1078	45	2705	70	4721

Эти числа дают одну параболу, близкую к $s = 9999 + 48.8p' + 0.26p'^2$, оттуда при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ примерно $s = 9992 + 77.5p + 0.66p^2$, точное же суждение в настоящее время, за недостатком полнейших и проверенных наблюдений, мне кажется невозможным.

§ 151. Для *серножелезистой соли*, а именно для кристаллического железного купороса $FeSO^4 7H^2O$ Шифф (§ 22) дает:

$p' =$	37.50	25.00	16.67	12.50	8.34	4.17
$d\,\frac{17.2^\circ}{17.2^\circ} =$	1.2332	1.1473	1.0943	1.0693	1.0450	10220

А Герлах (§ 150):

$p' =$	5	10	15	20	25	30	35	40
$d\,\frac{15^\circ}{15^\circ} =$	1.0267	1.0537	1.0823	1.1124	1.1430	1.1738	1.2063	1.2391

Различие очевидно, например, для 25%. Данные Герлаха подходят к одной параболе ($d = 10000 + 52.03p' + 0.195p'^2$), но нельзя ее установить без новых подтверждающих определений.

Цитируем отрывочные определения:

Николя (§ 141): $207H^2O + FeSO^4$ при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ $d = 1.04055$ и Томсена (Thermochemische Untersuchungen, Bd. I, стр. 51) $FeSO + 200H^2O$ при $\frac{18^\circ}{18^\circ}$ $d = 1.0413$.

Для кристаллической *двойной соли* $Fe(NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$ Шифф (l. c.) определил:

$p' =$	26.40	17.60	11.74	8.80	5.87
$d\,\frac{16.5^\circ}{16.5^\circ} =$	1.1666	1.583	1.0708	1.0530	1.0354

Франц (§ 127) дает уд. вес для растворов *серножелезной соли* $Fe^2(SO^4)^3$:

$p =$	10	20	30	40	50	60%
$s\,\frac{17.5^\circ}{4^\circ} =$	1.0854	1.1825	1.3090	1.4506	1.6148	1.8006

Он же дал уд. вес растворов *железных квасцов* $KFe(SO^4)^2$:

$p =$	5	10	15	20	25	30
$\frac{17.5^\circ}{4^\circ}\,s =$	1.0268	1.0466	1.0672	1.0894	1.1136	1.1422

Отрывочное данное для этих квасцов приведено в § 145.

Франц (l. c.) определил также уд. вес растворов *азотножелезной соли* $Fe(NO^3)^3$:

$p =$	10	20	30	40	50	60
$s\,\frac{17.5^\circ}{4^\circ} =$	1.0770	1.1612	1.2622	1.3746	1.4972	1.6572

Если сюда присоединить растворы $FeCl^3$ (§ 127) и железистосинеродистых солей (§ 138), то окажется, что ни для одной соли железа нет достаточно твердо установленных определений. И то же замечание должно сделать о солях кобальта и никкеля.

Для *сернокобальтовой соли* $CoSO^4$ мне известны определения Вагнера (§ 127), который не указывал температуры для плотности. Он же дает определение для солей никкеля, а потому его числа, сюда относящиеся, привожу рядом:

$CoSO^4$		$NiSO^4$		$Co(NO^3)^2$		$Ni(NO^3)^2$	
p	*d*	*p*	*d*	*p*	*d*	*p*	*d*
21.167	1.2398	25.35	1.3137	24.528	1.2288	40.953	1.3879
14.156	1591	18.19	1977	15.960	1436	30.006	2776
7.239	0860	10.62	0925	8.280	0732	16.493	1363

Считаю необходимым заметить, что числа этого исследователя страдают не только отсутствием указания на температуру наблюдения, но и тем, что представляют малую стройность.

Для сернокислых солей Co и Ni сделано у Николя (§ 141) по одному определению:

$$207H^2O + CoSO^4\ d\ \frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.04303;$$

$$207H^2O + NiSO^4\ d\ \frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.04296.$$

Для двух солей никкеля Фавр и Вальсон (§ 121) состав выразили числом N граммовых эквивалентов (для соли $NiSO^4 7H^2O$ приняли = 140.5, для $NiN^2O^6 6H^2O$ = 145.5) кристаллических солей на 100 г воды:

	N =	1	2	4	6	7
Сернокислая соль Ni	$\frac{23.5^\circ}{23.5^\circ}$	1.073	1.136	1.238	1.317	1.378
Азотнокислая соль Ni	$\frac{24.4^\circ}{24.4^\circ}$	1.069	1.128	1.224	1.299	1.357

Соответственные растворы сернокислой соли, как и всегда, вышли тяжелее азотнокислой соли. Для азотных солей Ni и Co ряд определений дан и Францем (§ 127) и здесь ясно видна близость уд. веса обоих металлов. Уд. веса s относятся к $\frac{17.5^\circ}{4^\circ}$, процентное содержание p относится к безводным солям:

$p=$	5	10	15	20	25	30	35	40%
$Co(NO^3)^2\ s=$	1.0462	1.0906	1.1378	1.1936	1.2538	1.3190	1.3896	1.4662
$Ni(NO^3)^2\ s=$	0463	0903	1357	1935	2534	3193	3896	4667

§ 152. Растворы *сerномедной соли* определял Шифф (§ 22):

% $CuSO^4 5H^2O$ =	29.89	19.97	9.96	6.64	3.32
$d\frac{18^\circ}{18^\circ}$ =	1.2147	1.1355	1.0649	1.0423	1.0210

Фавр и Вальсон (§ 121) брали на 1000 г воды:

	125 г	250 г	375 г $CuSO^4 5H^2O$
$d\ \frac{23.3^\circ}{23.3^\circ}$ =	1.076	1.142	1.200

Наиболее надежные систематические определения даны Кольраушем (§ 129):

$p=$	2.5	5.0	10.0	15.0	17.6% $CuSO^4$
$s\ \frac{t^\circ}{4^\circ}$ =	1.0246	1.0512	1.1072	1.1675	1.2011
$t=$	17.8°	18.2°	18.2°	18.0°	19.3°

Для перехода к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ взяты числа $ZnCl^2$ (§ 123):

5% = 10520   10% = 11082   15% = 11688,

а отсюда находим параболу:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 101.2p + 0.80p^2. \qquad CuSO^4$$

Она дает $5\% = 10\,518$, $10\% = 11\,084$, $15\% = 11\,690$; для 2.5% парабола $10\,250$, а опыт $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10\,152$, из чего очевидно, что полученная парабола должна быть близка к действительности и при слабых растворах. А так как здесь коэффициент A более 100, то (§ 95) для слабых растворов объем раствора будет здесь менее объема воды, в растворе находящейся. Это (§ 145) прямо по опыту найдено Мак-Грегором.

По отношению к $CuSO^4$ отрывочные данные встречаются у Николя (§ 141) для $207H^2O + CuSO^4$ плотность $\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.04268$, у Оствальда (§ 123) $p = 3.975$ $CuSO^4$ дан уд. объем $\frac{1}{d}$ при $\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0.960061$, для 4.67% $Cu(NO^3)^2$ 0.961845, у Томсена (Thermochemische Untersuchungen, Bd. I, стр. 51) для раствора $CuSO^4 + 200H^2O$ $d\frac{18^\circ}{18^\circ} = 1.0444$, у Канонникова (§ 139) для 9% $CuSO^45H^2O$ при $\frac{20.6^\circ}{20^\circ}$ $d = 1.06090$, и у других исследователей.

Не приводя определений Вагнера (для $CuSO^4$ и CuN^2O^6) по их малой надежности, рассмотрим определения Лонга (Wied. Ann., *11*, 37, 1880) для *азотномедной соли* CuN^2O^6:

$p =$	5.22	10.44	15.67	20.85	26.12	35.00
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	1.046	1.094	1.146	1.202	1.262	1.377
Парабола $=$	1.043	1.094	1.146	1.203	1.263	1.375

Данные Лонга отвечают параболе

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 83.2p + 0.686p^2, \qquad Cu(NO^3)^2$$

и надо думать, что уклонения не превосходят возможных погрешностей.

Ввиду таких определений нет надобности рассматривать данные Франца (§ 127):

$p=$	5	10	20	30	40	45% CuN^2O^6
$s\frac{17.5^\circ}{4^\circ}=$	1.0452	1.0942	1.2036	1.3298	1.4724	1.5576

Считаю полезным заметить, что подробная и точная разработка данных, относящихся к растворам таких аналогичных солей, как MnX^2, FeX^2, CoX^2, NiX^2, CuX^2, ZnX^2, должна, по моему мнению, много содействовать изучению отношения между свойствами и величиною атомного веса элементов, с одной стороны, и уд. весом растворов, особенно если сюда присовокупятся данные и других элементов 8-ой группы, таких, например, как PdX^2. Это предстоит сделать, а теперь данные или отсутствуют, неполны, или мало надежны и не дают права делать сколько-либо уверенных выводов.

§ **153.** Для *серноцинковой соли* есть много данных и некоторые из них мы рассмотрим. Шифф (§ 22) выразил состав процентами кристаллической соли $ZnSO^47H^2O$, а потому считая $Zn=65$, $p=$ $=p'0.561$:

$p'=$	62.12	41.41	27.61	20.70	13.80	6.90
$d\frac{20.5^\circ}{20.5^\circ}=$	1.4650	1.2790	1.1740	1.1271	1.0817	1.0397

Фавр и Вальсон (§ 121) имели на 1000 г воды:

	80.5	161	241.5	322	402.5	483 г $ZnSO^4$
$d\frac{23.5^\circ}{23.5^\circ}=$	1.084	1.162	1.236	1.307	1.376	1.443

Из отрывочных определений (l. c) приведем: 1) Томсен: $200H^2O+$ $+ZnSO^4$, d $\frac{18^\circ}{18^\circ}=1.055$; 2) Оствальд: $p=4.025$, $\frac{1}{d}$ при $\frac{20^\circ}{20^\circ}=0.959046$; 3) Канонников 20.35% $ZnSO^47H^2O$, при $\frac{19.8^\circ}{20^\circ}$ $d=1.12654$ и 4) Николь $207H^2O+ZnSO^4$, при $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ $d=1.04367$.

Мы остановимся на определениях Герлаха (§ 126):

p	$\frac{15^\circ}{15^\circ}$	p	$\frac{15^\circ}{15^\circ}$	p	$\frac{15^\circ}{15^\circ}$	p	$\frac{15^\circ}{15^\circ}$
9.81	1.0288	11.22	1.1236	19.64	1.2315	28.05	1.3532
5.61	593	14.03	1574	22.44	2709	30.86	3986
8.42	905	16.83	1933	25.25	3100	33.66	4451

Числа эти, приведенные к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ чрез умножение на 9992, дают параболу, довольно хорошо согласующуюся с наблюдениями: $s = 9992 + 99.92p + 0.941p^2$.

Кольрауш (§ 129) дал следующие числа:

$p =$	5.05	10.12	15.17	23.22	27.57% $ZnSO^4$
$s\frac{t^\circ}{4^\circ} =$	1.0513	1.1086	1.1698	1.2781	1.3430
$t =$	18.5°	17.1°	17.6°	18.1°	17.7°

Так как растворы $NaSO^4$ (§ 142) представляют величины $\frac{ds}{dt}$ почти такие же, какие свойственны растворам NaCl при том же процентном содержании (§ 116), то для приведения чисел Кольрауша к 15°, я считал возможным взять данные для растворов $ZnCl^2$ (§ 123). Приведя таким образом к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, интерполированием получаем из данных Кольрауша:

$p =$	5	10	15	20	25
$s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10516	11079	11688	12352	13072
Парабола $=$	10509	11074	11687	12348	13057

Расчет сделан по параболе $s = 9992 + 98.6p + 0.96p^2$, и так как эта парабола близка к выведенной из данных Герлаха, то можно признать:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 99.3p + 0.95p^2. \qquad ZnSO^4$$

Так как величина A вышла менее 100, хотя и близка к ней, то здесь даже в слабых растворах объем воды увеличивается чрез

прибавку соли, а для $CuSO^4$ уменьшается. Это самое и найдено прямыми определениями Мак-Грегора (§ 45), который определил:

% $ZnSO^4$	0.186	0.371	0.556	0.740	1.106
$d\,\frac{19.5°}{19.5°}=$	1.00179	1.00356	1.00530	1.00711	1.01065
% $ZnSO^4$	1.469	1.829	2.187	2.542	2.895
$d\,\frac{19.5°}{19.5°}=$	1.01410	1.01753	1.02112	1.02446	1.02798

Для перехода от $\frac{19.5°}{19.5°}$ к $\frac{19.5°}{4°}$ должно умножить d на 9983.6, а для перехода к $\frac{15°}{4°}$ прибавить $8.0+0.8p$ (потому что при 10% разность уд. весов $=16$, а для воды $=8$). Интерполируя исправленные числа для $\frac{15°}{4°}$, получаем, по данным Мак-Грегора: $1\% = 10\,088$, $2\% = 10\,185$, а так как по наблюдениям Герлаха, Оствальда и других должно ждать гораздо большего уд. веса,[1] то без дальнейшего подтверждения я не считаю возможным, судя по определениям Мак-Грегора, изменять вывод из данных Кольрауша и Герлаха. По этому выводу при $\frac{15°}{4°}$ уд. вес $1\% = 1.0092$, $2\% = 1.0194$.

Для *азотноцинковой соли* $Zn(NO^3)^2$, кроме определений Франца (§ 127):

$p=$	5	10	20	30	40	50
$s\,\frac{17.5°}{4°}=$	1.0496	1.0968	1.2024	1.3268	1.4572	1.5984

есть еще определения Удеманса (§ 117), который выразил состав содержанием кристаллической соли $Zn(NO^3)^2 6H^2O$, а уд. вес s дал при $\frac{14°}{4°}$:

---

[1] Так, например, по Герлаху, для 2% $\frac{15°}{15°}$ должно ждать плотности около 1.0204, потому что при $p=2.81$ она $=1.0288$, следовательно, для 2% при $\frac{15°}{4°}$ уд. вес должен быть около 1.0195.

0%	$s = 0.9993$	20%	$s = 1.1131$	40%	$s = 1.2496$
5	1.0258	25	1450	45	2880
10	536	30	1782	50	3292
15	826	35	2131		

Эти числа отвечают параболе: $s\frac{14^\circ}{4^\circ} = 9993 + 50.7p' + 0.303p'^2$. Для перехода к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ должно отнять, судя по $ZnCl^2$, $1 + 0.17p$ или, так как $p = p' \cdot 0.6363$, около $1 + 0.11p'$; поэтому, подставив вместо процента водной соли p' процент безводной p, получаем, конечно приближенно:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 79.5p + 0.75p^2. \qquad Zn(NO^3)^2$$

Отношение растворов $Zn(NO^3)^2$ к $ZnSO^4$ поэтому отвечает отношению таких же солей Cu, Na и других металлов.

Для *уксусноцинковой соли* Фавр и Вальсон (l. c.) определили, что при содержании на 1000 г воды:

	91.5	183	274.5 г $Zn(C^2H^3O^2)^2$
$d\frac{23.5^\circ}{23.5^\circ}$	$= 1.057$	1.106	1.148

§ 154. Для солей *рубидия и цезия* нет еще систематических данных и только отрывочные определения проф. Канонникова (§ 139):

Сернокислые соли:	$RbSO^4$	6.14%	$d\frac{21.4^\circ}{20^\circ} = 1.05041$
	Cs^2SO^4	4.55%	$\frac{19.6^\circ}{20^\circ} = 1.03693$
Муравьиные соли:	$RbCHO^2$	7.60%	$\frac{20^\circ}{20^\circ} = 1.05133$
	$CsCHO^2$	2.73%	$\frac{21^\circ}{20^\circ} = 1.01872$
	$KCHO^2$	13.67%	$\frac{20^\circ}{22^\circ} = 1.08065$

Из этих определений можно извлечь, что $\frac{ds}{dp}$ для сернокислых солей Rb и Cs близка к 80, как и для K^2SO^4, и если есть ее возрастание при пере-

ходе от K к Rb и Cs, то слабое; оно гораздо явственнее для муравьиных солей, и тогда подобно возрастанию $\frac{ds}{dp}$ при переходе от $CaCl^2$ к $SrCl^2$ и $BaCl^2$.

Из кислородных солей нам остается рассмотреть соли Sr, Ag, Cd, Ba и Pb, и немногие существующие сведения мы расположим по группам, а поэтому начнем с солей серебра. Для *азотносеребряной соли* $AgNO^3$ есть систематические определения Кольрауша (§ 129) при $\frac{t^\circ}{4^\circ}$:

$p=$ 5.00	9.99	19.98	39.97	59.97
18.3° = 1.0432	19.3° = 1.0888	19° = 1.1951	18.2° = 1.4766	18.1° = 1.9147

Для приведения к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, за недостатком прямых данных, мы возьмем $\frac{ds}{dt}$ от растворов $CdCl^2$ (§ 124) и таким образом получаем:

$p=$ 5	10	20	40	60% $AgNO^3$
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$ 10440	10901	11969	14791	19180

По данным Кольрауша, должно признать, по крайней мере, две параболы с гранью между 20 и 40%. К его числам для 5, 10 и 20% мы присовокупляем еще определения Канонникова.

Канонников (§ 139) дал два определения, которые мы перечисляем на $\frac{15^\circ}{4^\circ}$:

13.51% $d\frac{22.2^\circ}{20^\circ}=1.12459$	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=11250$
21.30% $d\frac{18.6^\circ}{20^\circ}=1.21214$	12112

Из определений менее 25% получена первая парабола

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9992+84.39p+0.717p^2. \qquad AgNO^3 \qquad (I)$$

Эта парабола дает для 5% 10 432, для 10% 10 907 и для 20% 11 966, т. е. числа, близкие к определениям Кольрауша, но для 40% она дает 14 515 вместо 14 791, для 60% 17 637 вместо 19 180, а потому, вероятно, здесь применяется другая парабола, но для нахождения ее постоянных мало тех двух определений Кольрауша, которые известны, и они требуют проверки. Новые исследования здесь тем необходимее, что азотносеребряная соль в растворах

часто применяется в лабораториях, в фотографии и во многих отраслях промышленности.

§ 155. *Азотностронциановая соль* SrN^2O^6 определена Кремерсом (§ 131), плотности d не исправлены на взвешивание в воздухе и относятся к $\frac{19.5°}{19.5°}$:

$c=$ 5.48	$d=$ 1.0428	$c=$ 28.21	$d=$ 1.2027	$c=$ 56.90	$d=$ 1.3705
12.20	0930	42.79	2927	59.51	3862
14.54	1097	47.92	3222	63.48	4067

Фавр и Вальсон (§ 121) выразили состав растворов чрез количество N граммовых эквивалентов (106 г) безводной соли на 1000 г воды:

$N=$	1	2	3	4	5	6
$s\frac{23.4°}{23.4°}=$	1.081	1.155	1.224	1.289	1.350	1.407

Лонг (Wied. Ann., *9*, 37, 1880) определил:

$p=$	5	10	15	20	25	34.33
$s\frac{t°}{4°}=$	1.0420	1.0859	1.1319	1.1816	1.2364	1.3470
$t=$	14°	14.3°	14.5°	14.5°	14.5°	14.4°

Канонников (§139) дает:

18.02%	$Sr(NO^3)^2$	$\frac{22.2°}{20°}$	$s=$ 1.16059
9.41%	$Sr(CHO^2)^2$	$\frac{22.2°}{20°}$	1.06491
6.72%	$Ba(NO^3)^2$	$\frac{23.0°}{20°}$	1.05761
11.65%	$Ba(CHO^2)^2$	$\frac{22.6°}{20°}$	1.10205
13.60%	$Ca(C^2H^3O^2)^2$	$\frac{22.2°}{20°}$	1.10479

Для одной из этих — *уксуснобаритовой соли* есть определения Франца § 127):

$p=$	5	10	15	20	30	40%
$s\frac{17.5°}{4°}=$	1.0436	1.0758	1.1120	1.1522	1.2402	1.3558

Для *азотнобаритовой соли* Кольрауш (§ 129) определил: $p = 4.18$, $s\ \frac{18.4^\circ}{4^\circ} = 1.0338$; 8.36% $s\ \frac{18.6^\circ}{4^\circ} = 1.0707$. Для той же соли Кремерс (§ 131) дал:

$c =$	1.80	3.63	5.47	7.48	9.01
$\frac{19.5^\circ}{19.5^\circ}\ d =$	1.0145	1.0292	1.0436	1.0593	1.0707

Для *азотнокадмиевой соли* Франц (§ 127) определил:

$p =$	5	10	15	20	30	40	50
$s\ \frac{17.5^\circ}{4^\circ} =$	1.0528	1.0978	1.1516	1.2134	1.3566	1.5372	1.7608

Достаточно одного взгляда на эти числа, чтобы видеть их неудовлетворительность, потому что при 5% $\frac{s-1}{p}$ более 0.01, при 10% менее 0.01, а при 15% опять более, и если я привожу для полноты данные Франца, то преимущественно ввиду того, чтобы сделать очевидною необходимость новых определений для тех растворов, которые изучались этим наблюдателем. Для $Cd(NO^3)^2$ есть такие более достоверные данные Гротриана (§ 124):

$p =$ 1.014	$\frac{17.95^\circ}{4^\circ} = 1.0070$	$\frac{19.77^\circ}{4^\circ} = 1.0067$
5.02	$\frac{18.94^\circ}{4^\circ} = 1.0416$	$\frac{20.36^\circ}{4^\circ} = 1.0406$
10.07	$\frac{18.04^\circ}{4^\circ} = 1.0875$	$\frac{20.36^\circ}{4^\circ} = 1.0869$
20.20	$\frac{17.95^\circ}{4^\circ} = 1.1926$	$\frac{19.77^\circ}{4^\circ} = 1.1918$
30.00	$\frac{17.57^\circ}{4^\circ} = 1.3127$	$\frac{19.86^\circ}{4^\circ} = 1.3114$
39.99	$\frac{17.79^\circ}{4^\circ} = 1.4590$	$\frac{20.01^\circ}{4^\circ} = 1.4574$
48.30	$\frac{18.00^\circ}{4^\circ} = 1.6034$	$\frac{20.01^\circ}{4^\circ} = 1.6017$

Эти числа показывают, что расширение растворов $Cd(NO^3)^2$ почти одинаково с $CdCl^2$ (§ 124) и s значительно различаются от данных Франца. Если присовокупить сюда данные Вагнера (§ 149): 7.81% = 1.0744, 15.71% = 1.1593,

22.36% = 1.2411, то окажется столь большое разноречие, что оно одно может служить объяснением тому, что я подробнее не рассматриваю ныне имеющийся запас сведений.

Для *сернокадмиевой соли* $CdSO^4$ Гротриан (l. c.) определил:

$p = 0.282$	$\frac{17.75°}{4°} = 1.0015$	$\frac{20.00°}{4°} = 1.0010$
1.011	$\frac{17.72°}{4} = 1.0085$	$\frac{20.99°}{4°} = 1.0079$
5.08	$\frac{17.82°}{4} = 1.0495$	$\frac{21.33°}{4°} = 1.0487$
10.11	$\frac{17.64°}{4} = 1.1040$	$\frac{20.00°}{4°} = 1.1032$
25.03	$\frac{17.66°}{4} = 1.2956$	$\frac{20.11°}{4°} = 1.2949$
36.07	$\frac{18.06°}{4} = 1.4755$	$\frac{19.64°}{4°} = 1.4748$

Канонников (§ 139) дает:

11.47% $CdSO^4$ $d\ \frac{21.6°}{20°} = 1.09650$

11.10% $Cd(CHO^2)^2$ $= 1.07808$

§ 156. Для *азотносвинцовой соли* имеются определения Кремерса (§ 131):

$c =$	11.10	22.64	34.72	47.78	59.02
$d\ \frac{19.5°}{19.5°} =$	1.0934	1.1857	1.2776	1.3717	1.4496
$p =$	10.00	18.46	25.77	32.34	37.12

Эти числа могут быть выражены параболою $d\ \frac{19.5°}{19.5°} = 10\,000 + 81.56p + 1.05p^2$, или введя поправку на взвешивание в воздухе и на отношение к воде $4° = 10\,000$; $s\ \frac{19.5°}{4°} = 9984 + 81.35p + 1.05p^2$. Если же принять, что температурные изменения здесь почти такие же, как у $CdCl^2$ или $Cd(NO^3)^2$, то при $\frac{15°}{4°}$ должно принять $s = 9992 + 81.9p + 1.05p^2$.

Для той же азотносвинцовой соли Шифф (§ 22) дает:

$p =$	34.79	23.20	15.46	11.60	7.73%
$d \frac{17.5^\circ}{17.5^\circ} =$	1.3816	1.2274	1.1415	1.1022	1.0661

Эти числа много ниже Кремерса. Например, для 35% они дают $s \frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.385$, а числа Кремерса 1.415. При подобном разноречии руководствоваться средним результатом, очевидно, нельзя.

Лонг (§ 155) определил уд. веса при температурах от 14 до 15°, и я привожу их прямо, исправив к 15°:

$p =$	5	10	15	20	25	32.28%
$s \frac{15^\circ}{4^\circ} =$	1.0449	1.0936	1.1465	1.2042	1.2678	1.3716

Эти числа недалеки от предшествующего параболического вывода. Так, например, он дает для 25% $s \frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.2696$, а здесь 1.2678, для 10%, при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, парабола 1.0916, а Лонг 1.0936. Из подобных сличений становится очевидною настоятельная необходимость новых определений и невозможность достичь сколько-либо уверенного вывода при современном запасе данных. Вообще азотно- и сернокислые соли, за немногими изъятиями, такими, например, как Na^2SO^4, KNO^3, изучены настолько недостаточно в отношении изменения их уд. веса с составом и температурой, что для них ныне нельзя сделать такого общего обзора, какой мы могли сделать по отношению к растворам хлористых металлов.

Из кислородных солей нам остается *уксусносвинцовая соль* $Pb(C^2H^3O^2)^2$, кристаллизующаяся с $3H^2O$. Два исследователя, Удеманс (§ 117) и Герлах (§ 126), определили уд. веса растворов этой соли при содержании целого числа p' процентов этой кристаллической соли:

p'	Удеманс, $\frac{14^\circ}{4^\circ}$	Герлах, $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	p'	Удеманс, $\frac{14^\circ}{4^\circ}$	Герлах, $\frac{15^\circ}{15^\circ}$
5	1.0317	1.0319	30	1.2248	1.2211
10	0659	0654	35	2525	2669
15	1018	1010	40	—	3163
20	1399	1384	45	—	3695
25	1808	1784	50	—	4271

Чтобы сделать числа сличимыми, переводим данные Удеманса к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, приняв за норму числа для $CdCl^2$, что не может служить к большой погрешности, потому что все поправки не превосходят 6 десятичных. Числа же Герлаха отнесены к воде $4^\circ = 10000$.

% водной соли	5	10	20	30	35
Удеманс $s\frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10315	10656	11395	12243	12519
Герлах	10310	10645	11374	12201	12658

Различие здесь уже выступает яснее и доходит до 139 при 35%, но так как в величинах $\frac{s - s_0}{p}$ для определений Герлаха более стройности, чем в данных Удеманса, то можно считать определения Герлаха более вероятными. При этом все же не получается той уверенности в определенной и небольшой мере погрешности данных, которая одна и дает право, опираясь на числа, делать из них выводы — в пределе возможных погрешностей наблюдения, чему пример я старался дать в главах III и IV.

Окт. 1867.



Глава IX

РАСТВОРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 157. Так как между углеводородными соединениями есть много растворимых в воде и состав их изменяется преимущественно от перемены относительного содержания элементов и их взаимного положения или строения, а не от изменения самой природы элементов, то можно ждать в этой области растворов великого интереса. Но, конечно, здесь еще больше, чем в растворах солей, необходима точность определений состава и уд. веса, потому что растворяющиеся тела имеют плотность, мало отличающуюся от плотности воды. А помимо обыкновенного спирта, сахара и еще разве уксусной кислоты водные растворы органических веществ до сих пор исследованы очень недостаточно, чтобы ими воспользоваться для усовершенствования познания зависимости уд. веса от состава. По этой причине и здесь, как в предшествующих главах, приходится многие определения оставить без рассмотрения.

Известный мне запас данных я привожу в последовательном порядке, начиная со спиртов и сахаристых веществ и кончая растворами кислот, но считаю необходимым указать, что даже для таких тел, как уксусный альдегид и ацетон, вовсе нет еще определений, а для многих тел, даже, например, для метилового спирта и для муравьиной кислоты, данные не проверены или не согласованы между собою, а иногда и не согласимы друг с другом, а потому здесь предстоит обширнейшее поле будущим исследованиям.

Ближайший аналог этилового или винного спирта (гл. IV), именно древесный или *метиловый спирт* CH^4O, исследован Дюпре (Proc. Roy. Soc., *20*, 336, 1871—1872) вслед за тем, как он с Педжем изучил растворы этилового спирта (§ 75). Приемы исследования, вероятно, были те же, и это очень важно для параллелизма обоих спиртов. Однако способ получения безводного метилового спирта (действием $CaCl^2$) внушает сомнение относительно полноты отнятия воды. И действительно, уд. вес безводного метилового спирта Дюпре нашел при $\frac{10^\circ}{4^\circ} = 0.81371$, при $\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0.80334$, а другие исследователи дают меньший уд. вес. Не упоминая многих других, приведу определение Ландольта (см. Landolt, Tabellen, 1864) $\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0.796$, что дает $\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0.7946$. Траубе (Ber. 1886), как увидим далее, нашел $\frac{20^\circ}{4^\circ} = 7931$. Дюпре дает p' весовой процент своего исходного метилового спирта и уд. веса растворов при $\frac{10^\circ}{4^\circ}$ и при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$,[1] а отсюда мы выводим для 15° уд. вес и $\frac{ds}{dt}$ (эти числа регулированы), также $\frac{ds}{dp}$ для 20°:

[1] Сверх того Дюпре определил: 1) среднюю теплоемкость от 18 до 60°, считая воду = 100; 2) температуру кипения при давлении 757.4 мм, 3) высоту поднятия в капиллярных трубках, считая воду = 100, и 4) сжимаемость под давлением 1 атм. при 15—17°. Сверх этого приводим из определений Траубе (см. далее) коэффициент внутреннего трения μ при 20° и вязкость при той же температуре, считая вязкость воды при 0° = 100:

p	Теплоемкость	Температура кипения	Капиллярность	Сжимаемость	Внутреннее трение	Вязкость
0	100	99.93°	100	0.0000474	0.0103	56.7
10	98.58	82.57	68.82	437	134	73.5
20	95.91	75.26	58.83	436	164	90.1
30	92.66	70.68	52.46	429	183	100.5
40	89.22	68.31	48.95	478	188	103.1
50	84.64	67.08	46.54	492	182	99.8
60	80.18	65.75	46.47	554	163	89.5
70	75.50	64.65	45.18	617	—	—
80	70.00	63.13	44.00	742	114	62.7
90	64.28	60.96	42.61	910	—	—
100	58.32	58.60	40.97	1088	061	33.3

p'	$s\frac{10^\circ}{4^\circ}$	$s\frac{20^\circ}{4^\circ}$	$20^\circ\frac{ds}{dp}$	$s\frac{15^\circ}{4^\circ}$	p[1]	$\frac{ds}{dt}15^\circ$[2]
0	9997.3	9981.9	—15.0	9992	0	— 1.5
10	9863.2	9838.4	—13.7	9852	9.65	— 3.1
20	9747.8	9708.0	—12.5	9729	19.30	— 4.7
30	9622.2	9567.5	—15.1	9596	28.96	— 6.0
40	9472.9	9405.4	—17.1	9439	38.61	— 7.0
50	9299.1	9220 5	—19 2	9260	48.26	— 7.9
60	9104.8	9020.7	—20.8	9063	57.91	— 8.5
70	8898.3	8803.5	—22.8	8851	67.56	— 9.1
80	8659.8	8565.5	—24.8	8613	77.22	— 9.6
90	8405.4	8307.9	—26.6	8357	86.87	—10.1
100	8137.1	8033.4	—28 3	8085	96.52	—10.4

Величина производной $\frac{ds}{dp}$ здесь изменяется совершенно также, как и для растворов этилового спирта (§§ 79 и 85), но она еще меньше, чем у этилового спирта. Там ее величина изменяется от 12 до 30, здесь же до 28. Но здесь, как там, начиная от воды, идет сперва уменьшение, которое потом переходит в возрастание, идущее до безводного спирта. Данных мало, чтобы судить точнее о составе тех растворов, которым отвечают точки изменения в ходе производной, и я ограничусь лишь общими замечаниями, когда приведу остальной опытный материал, относящийся к плотности растворов метилового спирта.

§ **158.** Дюкло (Ann. ch. phys., *13*, № 5, 76, 1878), исследуя сцепление при помощи каплеобразования, составлял по объемам

Эти числа отвечают тем, которые даны для C^2H^6O в §§ 75 и 76. Сравнительное изучение свойств растворов, по моему мнению, должно не только осветить многие стороны растворения, но и содействовать уяснению физико-механических отношений между различными свойствами. Так, между расширением от теплоты, сжимаемостью, капиллярностию, скрытым теплом испарения и вязкостию и др. должна существовать внутренняя, причинная связь, постигнув которую, мы много выиграем в понимании природы тел.

[1] $p = p' \cdot 0.9652$, по § 159.

[2] Для определения $\frac{ds}{dt}$ при 15° я воспользовался тем сведением, что для воды эта величина = —1.5, а для крепких растворов есть величина почти постоянная при 10—20°.

при 15° смеси метилового спирта и воды, принял воду при 15° за единицу и, вероятно, не исправил плотностей на взвешивание в воздухе. Сделав эту поправку, я рассчитываю по данным Дюкло весовой процент и уд. вес, считая воду 4° = 10 000:

На 100 объемов раствора взято метилового спирта	Плотность $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Весовой процент[1]	Уд. вес в пустоте при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	
$v = 2$ объема	$d = 0.9971$	$p' = 1.60$	$s = 9963$	$p = 1.6$[2]
5 объемов	9929	4.03	9921	4.0
10 »	9879	8.09	9871	8.0
20 »	9742	16.41	9734	16.3
40 »	9500	33.66	9492	33.5
50 »	9345	42.78	9338	42.6
60 »	9234	51.95	9227	51.7
80 »	8713	73.41	8707	73.1
90 »	8462	85.15	8457	84.8
100 »	7995	100	7991	99.6

Траубе (Ber., 871, 1880), определяя вязкость растворов нескольких органических веществ, нашел при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ следующие уд. веса растворов метилового спирта:

p	$s\,\frac{20^\circ}{4^\circ}$	$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ}$	p	$s\,\frac{20^\circ}{4^\circ}$	$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ}$
10	0.9802	9816	40	0.9350	9384
20	9667	9688	50	9164	9204
30	9520	9548	60	8953	8995
35	9432	9463	80	8477	8524
37.2	9401	9434	100	7931	7983

В последнем столбце мы привели уд. веса при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, рассчитывая их при помощи $\frac{ds}{dt}$, найденных из определений Дюпре.

§ 159. Чтобы сделать сличимыми между собою определения Дюпре, Дюкло и Траубе, следует взять один исходный спирт

[1] $p' = 0.7995\,\frac{v}{d}$.

[2] $p = p' \cdot 0.996$, по § 159.

или определить содержание воды в тех спиртах, которые считаются безводными. За действительный безводный спирт я должен был, за недостатком особых определений, принять спирт Траубе, как самый легчайший: $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=7983$. Из данных Дюпре для 80.90 и 100% при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ $s=8085+28.0(100-p')-0.08(100-p')^2$, а потому уд. вес 7983 отвечает $p'=103.6$. А потому для данных Дюпре $p=p'\cdot\frac{100}{103.6}=p'\cdot 0.9652$. Точно так же находим, что исходный спирт Дюкло ($s=7991$) содержит только 99.6% безводного метилового спирта Траубе. Таким образом, приведены показания всех трех наблюдателей к одному исходному спирту. Затем их данные для $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ интерполированы, а числа Дюкло сверх того регулированы и в результате получены уд. веса прилагаемой таблицы, отвечающей $\frac{15^\circ}{4^\circ}$:

	Траубе	Дюкло	Дюпре	$\frac{ds}{dp}$ 15°
$p=0$	9992	9992	9992	—15.4
10	9816	9841	9847	—13.6
20	9688	9710	9720	—12.5
30	9548	9579	9580	—15.2
40	9384	9412	9415	—18.0
50	9204	9242	9226	—19.9
60	8995	—	9018	—21.8
70	—	8837	8788	—23.8
80	8524	8598	8541	—26.3
90	—	—	8270	—27.9
100	7983	7983	7983	—29.5

Так как разноречие показаний очень велико и так как наблюдения Дюпре полнее других и стройнее, то я ограничусь несколькими замечаниями, основываясь исключительно на одних выводах из наблюдений Дюпре.

Из трех первых данных (0, 10, 20%) следует парабола

$$s=9992-15.4p+0.09p^2,$$

которая по виду и свойствам совершенно соответствует параболе (I) растворов C^2H^6O : $s = 9992 - 18.0p + 0.196p^2$ (§ 85). Коэффициент A (при p) вышел меньше, но и коэффициент B также численно меньше, а главное знаки у обоих те же; меньшая же величина зависит, по всей вероятности, только от того, что плотность метилового спирта больше чем этилового, т. е. ближе к плотности воды.

Из трех последних (80, 90, 100%) данных выводится парабола

$$s = 7983 + 29.5(100 - p) - 0.08(100 - p)^2.$$

И эта парабола сходственна с (IV) винного спирта: $s = 7937 + 30.9(100 - p) - 0.196(100 - p)^2$, и опять коэффициенты вышли меньшими.

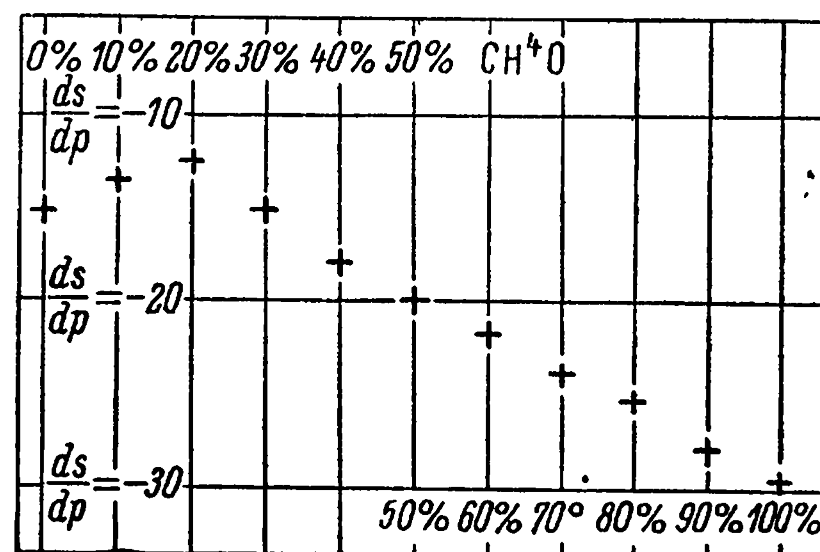
Если возьмем растворы, начиная от состава $CH^4O + 3H^2O = 37.21\%$, а именно 40, 50, 60%, то получаем параболу

$$s = 9981 - 10.35p - 0.095p^2.$$

И эта парабола по знакам при коэффициентах и по их относительной величине сходна с параболой (III) этилового спирта (§ 85). Парабола эта дает для $p = 100$ $s = 7996$, т. е. число, близкое к уд. весу самого спирта, как и парабола (III) обыкновенного спирта (она дает 7968). Обе параболы при $p = 0$ дают величину, близкую к уд. весу воды.

Из этого очевидно уже, как велико сходство строения растворов этилового и метилового спиртов. Но я, несмотря на это, не решаюсь перенести целиком или с некоторыми изменениями на метиловый спирт те выводы, какие достигнуты для этилового спирта, потому что необходимы точные сведения об уд. весе, а их здесь нет, и приходится ограничиваться лишь общими замечаниями, из которых важнее всего указать на характер изменения производной $\frac{ds}{dp}$. Ее значения приведены в последнем столбце предшествующей таблицы и изображены на прилагаемой диаграмме. Она дает полное право ясно отличить соединение между водою и метиловым спиртом, а именно содержащее около

$20^0/_0$, т. е. около CH^4O+9H^2O. Достаточно сличить приложенную диаграмму с тою, которая дана в § 79 (и в 86), чтобы видеть сходство растворов CH^4O и C^2H^6O. Для растворов этилового спирта от $C^2H^6O12H^2O$ до безводного спирта можно и должно было отличить три параболы, хотя убыль $\frac{ds}{dp}$ идет все время. Здесь от CH^4O9H^2O до безводного спирта, по всей вероятности, также прилагаются три параболы, но точность мала, чтобы их отличить, а заменить одною нет основания. Поэтому, указав великое сходство растворов CH^4O и C^2H^6O, я не считаю ныне возможным подробнее вникать в предмет.



Изменение производных $\frac{ds}{dp}$ метилового спирта.

§ **160.** Между растворами других предельных спиртов Траубе (§ 158) исследовал:

1) Нормальный пропиловый спирт:

$p=$	10	30	50	52.6	55	70	100
$s\frac{20^\circ}{4^\circ}=$	9840	9510	9141	9044	8995	8697	8051

2) Изопропиловый спирт (автор замечает сам разность уд. веса от показаний Брюля и Перкина для этого же спирта в безводном виде):

$p=$	10	30	$100^0/_0$
$s\frac{20^\circ}{4^\circ}=$	9835	9574	8076

3) Нормальный бутиловый спирт:

$$p=2,\quad s\frac{20^\circ}{4^\circ}=9955;\quad p=4^0/_0,\quad s\frac{20^\circ}{4^\circ}=9927.$$

4) Изобутиловый спирт:

$p=$	2	4	6	8	$100^0/_0$
$s\frac{20^\circ}{4^\circ}=$	9949	9922	9895	9869	8029

Для четырех первых растворов при $\frac{20°}{4°}$ $s = 9983 - 17.38p + 0.425p^2$. Вид этой параболы очень сходен с (I) для винного спирта, только B при p^2 значительно более, и это, вероятно, стоит в зависимости от увеличения частичного веса, потому что для метилового спирта этот коэффициент (0.09, § 159) меньше, чем для этилового (0.196, § 85).

5) Изоамиловый спирт: $p = 1$, 2 и $2\frac{1}{2}$%, $s\frac{20°}{4°} = 9967$, 9651, 9646; $p = 100$, $s = 8121$.

Дюкло (§ 158) сделал также определение для растворов некоторых из этих спиртов, выразив состав объемными процентами v:

1) Изопропиловый спирт:

$v =$	5	10	18.2	30	40	60	80	100
$d\frac{15°}{15°} =$	9934	9868	9787	9605	9477	9064	8584	7070

2) Изобутиловый спирт:

$v =$	2.5	5	6	10	100
$d\frac{15°}{15°} =$	9950	9930	9915	9875	8064

3) Амиловый спирт:

$v =$	0.5	1	2	3	4	100
$d\frac{15°}{15°} =$	9994	9988	9975	9966	9955	8148

Эти данные так немногочисленны и отрывочны, что над ними останавливаться не приходится.

§ 161. Вследствие обширного применения растворов *глицерина* $C^3H^8O^3$ в технике, их плотность определялась многократно (Фабиан, Метц, Швайкерт, Шампион и Пéлле, Штроммер), но подробнее и, по-видимому, точнее всего Ленцем (Fresenius Zs. anal. Ch., *19*, 297, 1880) и Герлахом (Die Chemische Industrie, № 9, 1884).

Ленц, анализируя продажный, наиболее концентрированный глицерин, судя по содержанию углерода и водорода, принял его за 96.04% и, взяв этот глицерин, определил содержание воды

при смешении с определенным ее весом. Один из полученных растворов Ленц вновь анализировал и получил согласное с синтезом содержание С и Н.[1] Уд. веса он определял без поправки на взвешивание в воздухе и отнес к воде при той же температуре:

p	$\frac{t^\circ}{t^\circ}$	t°	p	$\frac{t^\circ}{t^\circ}$	t°
96.04	$d = 1.2585$	12.6°	35.85	$d = 1.0930$	12.0°
69.93	1887	13.8	25.49	0648	12.6
59.75	1574	12.2	19.17	0475	13.2
54.28	1438	13.0	15.00	0374	13.0
44.84	1178	12.0	9.68	0237	13.6

Для вывода отсюда данных, относящихся к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, мы воспользуемся определениями Герлаха,[2] которые заключают и данные для расширения.

Герлах исходил из глицерина, очищенного перегонкою. Температуру кипения он нашел $= 290^\circ$, т. е. ту, которая найдена была мною (Lieb. Ann., *114*, 168, 1860) и утверждена подробными исследованиями Оппенгейма, что дает уже некоторое ручательство за чистоту исходного глицерина. При смешении с водою Герлах наблюдал повышения температуры, данные в прилагаемой таблице, где рядом указана и величина сжатия, определенная Герлахом для 100 объемов происходящего раствора при 20°. В этой же таблице приводим сверх того определения плотности при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$, температуры кипения (в жидкости) и упругости пара при 100° по наблюдениям того же Герлаха:

---

[1] Этот прием, кажущийся точным, однако не может дать точного результата, потому что органический анализ дает немалую погрешность.

[2] Ленц принял для 12—14°:

100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
1.2691	1.2425	1.2159	1.1889	1.1582	1.1320	1.1045	1.0771	1.0498	1.0245

p	$d\frac{15°}{15°}$	Температура кипения	Упругость пара (мм)	Повышение температуры	Сжатие [1]
0	1.0000	100°	760	0°	0
10	0245	100.9	740	1.1	0.225
20	0490	101.8	717	2.0	0.485
30	0750	102.8	690	3.3	0.705
40	1020	104	657	4.1	0.948
50	1290	106	618	4.7	1.080
60	1570	109	565	4.9	1.101
70	1850	113.3	496	4.4	1.013
80	2130	121	396	3.6	0.814
90	2400	138	247	2.4	0.503
100	1.2653	290	64 [2]	0	0

[1] Наибольшее сжатие и наибольшее повышение температуры здесь совпадают, как у H^2SO^4 (§ 60).

[2] Так как по смыслу гипотез, приводимых мною для растворов, должно искать в других свойствах растворов таких же изменений, какие отвечают плотностям, то я испытал в этом отношении упругость пара [61] растворов глицерина. От 0 д 60% она может быть выражена параболою $h = 760 - 1.68p - 0.024p^2$:

	10	20	30	40	50	60%
Герлах	740	717	690	657	618	565
Парабола	740.8	717	688	654	616	573

При 70% эта парабола уже не приложима, а между 60 и 70% лежит состав $C^3H^8O^3 + 3H^2O$ (= 63%), который выражен в уд. весе и в температуре образования. Для этого раствора парабола дает $h = 559$, а отсюда до самого глицерина можно считать опять одну параболу:

$$h = 64 + 20.22\,(100 - p) - 0.185\,(100 - p)^2:$$

	$p = 70$	80	90	100
Герлах	496	396	247	64
Парабола	504	394	247.7	64

Хотя в расчете и встречаются разности, быть может, превосходящие погрешности наблюдений, но весьма вероятно, что двух парабол, при точности определений, будет недостаточно и для уд. веса. Таким образом, одно и то же начало (прямолинейности производных) и одни и те же определенные соединения или грани применимости парабол, быть может, помогут изучению других свойств растворов, кроме уд. веса, а усилия, направлен-

По отношению к плотностям заметим прежде всего, что, судя по определению для самого глицерина, цитированному Герлахом, приведенные им плотности не исправлены в отношении взвешивания в воздухе, а потому его исходный глицерин имел при $\frac{15°}{4°}s = 12\,639$. По моим определениям, $s\frac{16.6°}{4°} = 12\,624.4$ и $s\frac{6.7°}{4°} = 12\,694.9$, из чего следует, что при $\frac{15°}{4°}s = 12636$, число, почти тождественное с полученным Герлахом. Он определил также изменения объемов при нагревании, считая объем при $0° = 10\,000$:

$p =$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100%
10°	10010	10020	10025	10030	10034	10038	10042	10043	10045	10045
20	10030	10045	10058	10067	10076	10084	10091	10092	10095	10090
30	10059	10078	10097	10111	10124	10133	10143	10144	10148	10140
40	10095	10117	10143	10160	10175	10184	10195	10197	10202	10190
50	10137	10160	10193	10211	10229	10237	10246	10249	10255	10240
60	10188	10214	10247	10266	10285	10295	10304	10305	10311	10295
70	10245	10271	10302	10325	10343	10353	10362	10364	10367	10350
80	10307	10335	10365	10385	10404	10412	10421	10425	10424	10410
90	10372	10402	10431	10450	10467	10473	10481	10485	10481	10470
100	10441	10475	10502	10518	10534	10540	10547	10550	10542	10526

Так как $v_t : 10\,000 = s_0 : s_t$, то $s_t = 10\,000\frac{s_0}{v_t}$, а потому сперва находим для температур от 0 до 40° величины D и E в выражениях $S_t = S_0(1 - Dt - Et^2)$, а потом, взяв плотности $\frac{15°}{15°}$, находим по ним (исправив на взвешивание в воздухе и по отношению

ные в эту сторону, обещают большой интерес не только со стороны уяснения растворов, но и для выяснения отношений, существующих между разными физическими и химическими свойствами тел вообще. Уже из того, что указывается в этом исследовании, можно думать, что между изменением плотности, теплоты образования, гальванопроводности, упругости пара, способности к кристаллизации и расширением от тепла существует такая связь, которую ныне уже возможно формулировать в точные выводы.

к воде 4° = 10 000) исправленный уд. вес при $\frac{0°}{4°}$ и $\frac{30°}{4°}$, так же как и величины $\frac{ds}{dt}$ при 15°. В той же таблице даем для 15° $\frac{ds}{dp}$:

p	10 000D	10000E	s_0	$s\frac{15°}{4°}$	$\frac{ds}{dt}$ 15°	$\frac{ds}{dp}$ 15°	Парабола	$\frac{ds}{dp}$
10%	0.50	0.047	$\frac{0°}{4°}$ = 10254	10236	—2.0	24.4	10233	24.5
20	1.66	0.031	10513	10480	—2.2	25.2	10472	25.3
30	1.85	0.057	10783	10740	—2.8	26.4	10739	26.2
40	2.67	0.032	11060	11009	—3.5	27.0	11005	27.0
50	3.11	0.031	11339	11279	—4.1	27.5	11279	27.8
60	3.61	0.024	11626	11558	—4.6	27.9	11562	28.7
70	4.05	0.020	11915	11837	—5.2	28.0	11845	27.8
80	4.15	0.018	12198	12117	—5.4	27.5	12118	26.9
90	4.36	0.016	12472	12386	—5.7	26.1	12382	25.9
100	4.35	0.008	12760	12639	—5.7	24.5	12637	25.0

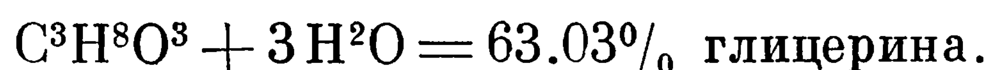
Хотя в общих чертах изменения уд. веса с температурою оказываются здесь правильно текущими с переменою состава, но все же очевидно, что погрешности доходят до нескольких десятитысячных, так что должно ждать в уд. весах средней погрешности, по крайней мере, ±5.

На основании полученных сведений о $\frac{ds}{dt}$ теперь возможно данные Ленца привести к $\frac{15°}{4°}$. Исправив их сверх того на взвешивание в воздухе и интерполируя, получаем:

p =	100	70	60	50	40	20	10%
$s\frac{15°}{4°}$ =	12636	11873	11561	11301	11024	10486	10235

Для 90, 80 и 30% по данным Ленца выводятся уд. веса: 12 410, 12 156 и 10 752. Хотя для 10, 20, 60 и 100% между выводами из наблюдений Ленца и Герлаха разности малы, но для 50 и 70% разность значительна (до 36), а потому-то приходится выбрать из двух наблюдателей. Предпочтение должно дать числам Герлаха, потому что они полнее, стройнее и относятся к пря-

мым синтетическим определениям, внушающим большее доверие, чем данные Ленца, установленные анализом. Данные же Герлаха явно показывают, что от 0 до 60—70% производная $\frac{ds}{dp}$ возрастает, а потом падает до 100%. При этом между 50 и 70% лежит и точка наибольшего сжатия и тот состав, которому отвечает наибольшее количество выделяющегося тепла. Даже в изменении $\frac{ds}{dt}$ замечается, что от 0 до 60% возрастание правильно и сильно и после того становится слабым. Таким образом, не подлежит сомнению, что здесь лежит «особая точка» растворов глицерина. Но, однако, все изменения слабы, не резки, и точного суждения о составе «особой точки» сделать нельзя. Следует испытать различные составы, близкие к 60%. Естественнейшая гипотеза состоит в том, что здесь проявляется состав:



$$C^3H^8O^3 + 3H^2O = 63.03\%$$ глицерина.

В пределах существующих погрешностей гипотеза эта оправдывается, но нет повода думать, что между глицерином и водою только одно это соединение и происходит, хотя определения не допускают возможности видеть еще другие точки растворов глицерина. И если мы обратимся к случаю обыкновенного спирта, то должны уподобить соединение $C^3H^8O^3 + 3H^2O$ соединению $C^2H^6O12H^2O$, идя от которого в обе стороны, производная $\frac{ds}{dp}$ уменьшается (численное значение увеличивается, потому что $\frac{ds}{dp}$ отрицательна). То же здесь от названного раствора глицерина. Но у спирта от высшей точки до 100% производная идет не по одной прямой, а по трем, которых уклоны (§ 86), однако, мало различны, и если бы наблюдения там были недостаточно точны, пришлось бы признать на место трех одну прямую. Здесь, я думаю, то же самое. От 0 до 63%, быть может, должно будет принять не одну прямую, а приходится пока[1] довольствоваться од-

[1] Замена трех прямых, мало отличающихся уклоном, одною прямою повлекла бы в спирте неточности, доходящие в s до ± 10, а здесь, быть может,

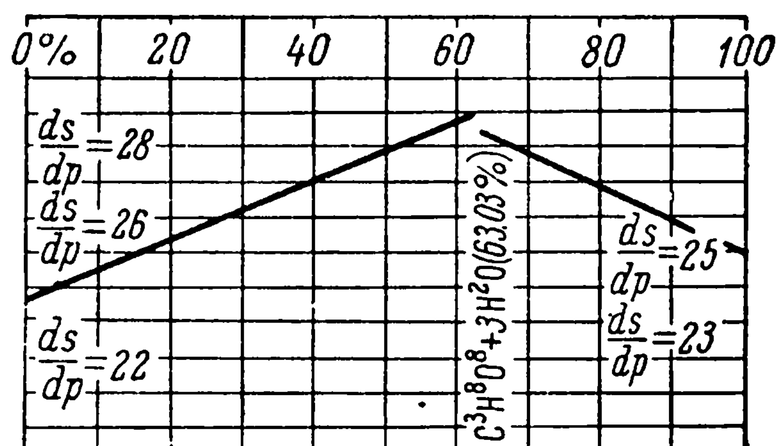
ною. Таким образом, из совокупности данных Герлаха от 0 до 60% выводится парабола: $s = 9992 + 23.65p + 0.0420p^2$, а от 7 до 100%: $s = 9489 + 38.3p - 0.068p^2$, первая дает для 63.03% $s = 11\,650$, вторая 11 633, но первое значение, найденное по большему количеству данных, мне кажется более вероятным, и, приняв это число (11 650) за несомненное, для обеих парабол получаем:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 23.65p + 0.0420p^2; \qquad C^3H^8O^3 \quad (I)$$

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9671 + 34.33p + 0.0467p^2. \qquad C^3H^8O^3 \quad (II)$$

По этим параболам разочтены уд. веса и $\frac{ds}{dp}$ при таблице, дающей выводы Герлаха.

В полученных параболах, как мы видели в спиртовых (гл. IV), коэффициент B при p^2 вышел численно почти тот же, но с противным знаком, и достаточно взглянуть на прилагаемую диаграмму, чтобы видеть то общее сходство, которое существует между изменениями производных $\frac{ds}{dp}$ для спирта и глицерина. Заметим, что средняя разность уд. веса, отвечающая 1%, для глицерина и воды $= 26.47$, а производная как около воды (23.65), так и около глицерина (25.0) явно менее.



Изменение производных $\frac{ds}{dp}$ для растворов глицерина.

§ 162. Между многочисленными определениями плотности растворов кристаллического сахара $C^{12}H^{22}O^{11}$ для начала беру

и все данные для s эту погрешность содержат. Притом дальнейшие расследования и увеличение точности определений s могут заставить еще более усложнить дело выражения зависимости плотности от состава. Ныне уловимы лишь сравнительно грубые, главные изменения и то при очень точных наблюдениях, и потому может идти речь только о первом приближении к истине. Так, закон Мариотта есть не более как первое приближение.

очень полные данные Мариньяка (§ 19), потому что он определил расширения от 0 до 30°. Он, по своему обычаю, выразил состав числом частиц m воды на частицу $C^{12}H^{22}O^{11}$ сахара, а потому $p = \frac{34\,200}{342 + m \cdot 18}$; его уд. веса отнесены к пустоте и к воде в 4°, которой плотность принимается $= 10\,000$:

m	p	$S \frac{t^\circ}{4^\circ}$	$S \frac{15^\circ}{4^\circ}$	$\frac{ds}{dt} 15^\circ$	Δ
25	43.18	$11995.3 - 3.040t - 0.02568t^2$	11943.9	—3.81	9.6
50	27.54	$11201.6 - 1.791t - 0.03797t^2$	11166.2	—2.93	7.5
100	15.97	$10669.8 - 0.898t - 0.04629t^2$	10645.9	—2.29	6.6
200	8.67	$10353.4 - 0.310t - 0.05179t^2$	10337.1	—1.86	5.0
400	4.54	$10182.2 - 0.139t - 0.05013t^2$	10168.8	—1.64	4.4

Уд. вес кристаллического сахара Мариньяк нашел $= 1.59$ и показал, что при образовании растворов сжатие мало. Через Δ мы означили (в последнем столбце) разность уд. веса при 15° от уд. веса при 17.5°, что полезно для практической сахарометрии, где температура 17.5° ($= 14°$ Р) принята нормальною. Эта разность изменяется почти пропорционально процентному содержанию сахара; при $p = 0$ она $= 4.2$, а выше $\Delta = 4.2 + 0.108p + 0.0004p^2$. Величина производной $\frac{ds}{dt}$ также изменяется по параболе, очень близкой к прямой линии, а именно примерно так:

$$\frac{ds}{dt} = -(1.5 + 0.037t + 0.00045t^2).$$

Уд. вес при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ также очень хорошо удовлетворяет одной параболе: $s = 9991.6 + 38.38p + 0.1582p^2$, а потому по Мариньяку:

$p =$	10	20	30	40	50%
$s \frac{15^\circ}{4^\circ} =$	10391	10823	11285	11780	12306
$\frac{ds}{dp} 15^\circ =$	41.5	44.7	47.9	51.0	54.2
$\frac{ds}{dt} 15^\circ =$	—1.9	—2.4	—3.0	—3.7	—4.4
$s_0 - s_{15} =$	18	27.5	38	48	59
$\Delta =$	5.3	6.5	7.8	9.2	10.6

Эти числа определяют плотности сахарных растворов от 0 до 30° и от 0 до 45%.

Герлах (Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 112) ранее Мариньяка определял расширение сахарных растворов, но его данные, хотя и относятся к более широким пределам температуры и содержания сахара, имеют, очевидно, меньшую точность и стройность. Герлах не дал уд. веса растворов сахара, а потому к его определениям, для параллелизма расчета, мы присовокупляем данное для уд. веса при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$. Для растворов, содержащих 10, 20, 30, 40 и 50% сахара, Брикс (см. далее) дает при $\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ}$ в воздухе уд. веса 10404, 10832, 11295, 11794 и 12329. Приведя сперва к взвешиванию в пустоте и к $\frac{17.5^\circ}{4^\circ}$, а потом, по данным Мариньяка, к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, получим:

$s\frac{0^\circ}{4^\circ} =$	10413	10851	11324	11833	12379	
$p =$	10	20	30	40	50%	
15° $v =$	10021	10028	10034	10042	10050	по Герлаху
30[1]	64	74	84	94	110	
50	145	156	170	184	204	
70	255	265	277	287	306	
100	442	450	456	465	457	

Из этих данных Герлаха находим:

$s_0 - s_{15} =$	22	30	38	49	62
$s_{15} - s_{30} =$	44	49	56	60	72
$\frac{ds}{dt}$ 15° =	−2.2	−2.6	−3.1	−3.6	−4.5

Эти числа близки к тем, которые вытекают из определений Мариньяка.

Наибольшею известностью пользуются в практике определения плотности сахарных растворов Баллинга в Праге (1839 г.). Их перечислил Брикс в 1854 г. (Dingler's Polytechn. J., *136*, 214):

[1] Объем при 0° = 10 000.

$d\frac{17.5°}{17.5°}$ p в воздухе	$\frac{15°}{4°}$ в пустоте	$d\frac{17.5°}{17.5°}$ p в воздухе	$\frac{15°}{4°}$ в пустоте	$d\frac{17.5°}{17.5°}$ p в воздухе	$\frac{15°}{4°}$ в пустоте
0% 1.0000	s = 9992	25% 11059	s = 11051	50% 12329	s = 12321
5 1.0200	10192	30 1295	11287	55 2610	12602
10 0404	10396	35 1540	11532	60 2900	12892
15 0614	10606	40 1794	11786	65 3199	13191
20 0832	10824	45 2057	12049	70 3507	13499

От *d* к *s* переход сделан уже мною по расчету на основании §§ 11 и 12 и данных Мариньяка.

Для слабых растворов близость чисел Баллинга и Мариньяка весьма велика, но около 45% получилась разность до ± 10, а потому должно взять другие определения для наиболее крепких растворов, особенно тех, где нет данных Мариньяка.

Толленс (Ber., 1403, 1887), изучая вращательную способность сахара, определил уд. вес 17 растворов. При этом он не сделал поправки на взвешивание в воздухе, отнес уд. вес к воде[1] при $\frac{17.5°}{4°}$, а потому данные числа уд. веса мы прямо (по § 11) исправляем на взвешивание в воздухе:

p	$s\frac{17.5°}{4°}$	p	$s\frac{17.5°}{4°}$	p	$s\frac{17.5°}{4°}$
0	0.99875	10.46	1.04075	17.73	1.07154
3.82	1.01366	10.82	04217	27.80	11886[2]
4.38	01596	12.07	04744	34.83	15175
6.61	02487	14.20	05572	44.91	20350
7.94	03021	17.45	07052	58.48	27826
10.39	03976	17.68	07089	69.21	34399

[1] Прямо наблюдаемые плотности $\frac{17.5}{17.5}$ он делил на 1.00125, следовательно, принял для воды при 17.5° уд. вес 0.99875, что совершенно удовлетворяет лучшим определениям.

[2] В этом наблюдении должно подозревать ошибку или опечатку, и я его выкинул.

Шмитц (Ber., 1414, 1877), единовременно с Томсеном исследуя тот же предмет, дает уд. веса $\frac{20^\circ}{4^\circ}$, отнесенные уже к пустоте:

$p=$	2.00	5.00	10.00	16.99	25.00	39.98	54.96	64.98
$s\frac{20^\circ}{4^\circ}=$	1.00607	1.01787	1.03820	1.06777	1.10367	1.17664	1.25732	1.31650

Эти оба капитальных исследования я считал необходимым расчесть вполне и поступил так: сперва интерполированием найдены уд. веса при температурах исследователей, потом они приведены к 15°, пользуясь данными Мариньяка, и результат дан в прилагаемой далее таблице. Хотя определения Мариньяка ограничены 43%, но, считая законность, вытекающую из его определений расширения, продолжающейся и на более крепкие растворы, я думаю, что чрез это погрешность не может превосходить обычных погрешностей в определении уд. весов.

Шансель (C. r., *74*, 276, 1872), заметив, что чрез инверсию объем уменьшается, дал следующие определения уд. веса: а) растворов кристаллического сахара и б) глюкозы, т. е. инвертированного сахара, считая его состав безводным $C^6H^{12}O^6$, причем, значит, 19 весовых частей кристаллического сахара дают 20 весовых частей глюкозы.

Взвешивания на пустоту не исправлены:

$p=$	5	10	15	20	25%
а) $d'\frac{0^\circ}{0^\circ}=$	1.0203	1.0413	1.0630	1.0854	1.1086
б) $d\frac{0^\circ}{0^\circ}=$	206	417	634	856	1086
$\frac{v}{v'}=$	0.9986	0.9974	0.9964	0.9955	0.9946

В последней строке дано отношение объемов до и после инверсии. Ввиду полноты приведенных наблюдений я считаю излишним цитировать отрывочные определения (например, Канонникова) растворов сахара, а прямо перехожу к сличению при-

веденных данных: уд. веса (в пустоте) растворов кристаллического сахара $C^{12}H^{22}O^{11}$ при 15°, считая воду при 4° = 10000:

	По Баллингу-Бриксу	По Мариньяку	По Шанселю	По Толленсу	По Шмитцу	Парабола
5	10192	10187	10188	10188	10189	10187
10	10396	10391	10393	10391	10392	10391
20	10824	10823	10824	10822	10822	10823
30	11287	11285	—	11289	11288	11289
40	11786	11780	—	11788	11786	11789
45	12049	12039	—	12051	12050	12051
50	12321	—	—	12323	12322	12322
55	12602	—	—	12602	12601	12602
60	12892	—	—	12891	12890	12890
65	13191	—	—	13188	13187	13186
70	13499	—	—	13494	—	13491

Согласие определений так велико, что не подлежит сомнению точность среднего вывода, и только наблюдения Мариньяка около 45% отличаются от остальных. Для вывода параболы я принял 10% = 10392, 20%-10823, 30%-11287, 50%-12322, 60%-12891 и получил:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9991.6 + 38.204p + 0.1683p^2. \qquad C^{12}H^{22}O^{11}$$

Числа, отвечающие этой параболе, даны в последнем столбце. Хотя они отлично удовлетворяют действительности, но все же есть повод думать, что, быть может, между водою и сахаром происходит особое соединение в среде растворов. Однако точность, хотя и большая, изучения уд. весов недостаточна для того, чтобы решиться ныне искать две параболы, так как отступления от одной параболы очень малы. Числа Баллинга-Брикса выше других для слабейших растворов, числа Мариньяка около 40%, а Толленса около 30%[1] также разноречат с другими, а потому полная уверенность в величинах уд. веса ограничивается погрешностью, могущею достигнуть в выводе до ± 3. Но так как

[1] Они, однако, не взяты мною в расчет, при выводе вероятнейших значений s по Толленсу, я думаю, что для 27.8% у Толленса есть опечатка или ошибка.

производная $\frac{ds}{dp}$ при $0\%=38$ при 70% достигает 61.8, то сомнению подлежат лишь сотые доли процента, десятые же можно определять по уд. весу с полною точностию.

§ **163**. Растворы *правой глюкозы* мы будем считать на количество безводной глюкозы $C^6H^{12}O^6$ (а не гидрата $+ H^2O$) и возьмем лишь определения Толленса (Ber., 1531, 1876) как наиболее обширные и обстоятельные. Толленс дал уд. веса в воздухе при $\frac{17.5°}{4°}$, его уд. веса мы прямо по § 11 приводим к пустоте:

$p=$	7.68	9.29	9.37	10.06	10.63	12.95	18.62
$s\frac{17.5°}{4°}=$	1.02868	1.03545	1.03593	1.03877	1.04086	1.05070	1.07484
$p=$	31.61	40.74	43.99	48.87	53.02	86.61	
$s\frac{17.5°}{4°}=$	1.13392	1.17742	1.19374	1.21899	1.24096	1.41314	

Интерполируя по частям до 50%, получаем:

$p=$	5	10	20	30	40	50
$s\frac{17.5°}{4°}=$	10182	10384	10809	11262	11738	12249

Эти числа переведены к $\frac{15°}{4°}$, пользуясь данными Мариньяка для обыкновенного сахара:

$s\frac{15°}{4°}=$	10187	10389	10816	11270	11747	12260
Парабола	10187	10390	10815	11268	11749	12257

Последняя строка разочтена по параболе:

$$s\frac{15°}{4°}=9992+38.40p+0.1383p^2. \qquad C^6H^{12}O^6$$

Что касается до растворов большей концентрации, то для них одно имеющееся данное (86.61%) не соответствует найденной параболе, и если наблюдение верно, то оно показывает, что где-то между 53 и 86% начинается область другой параболы.

Сравнивая растворы правой глюкозы с растворами кристаллического сахара, видим, что при одинаковых процентах первые легче вторых, если содержание более 7%, но для самых слабых растворов обратно, сахарные растворы легче глюкозных, потому что коэффициент A у послед-

них более (сахар 38.2, глюкоза 32.4). Но для сравнения растворов обоих сахаристых веществ должно привести их к одному составу. Проще всего сделать сравнение, выражая содержание углерода, так как оба вещества суть гидраты углерода. В 1 весовой части кристаллического сахара содержится 0.4211 углерода, а в глюкозе 0.4000 углерода, а потому, означив чрез p_c процентное содержание в растворе углерода, получаем для $\frac{15^\circ}{4^\circ}$:

$s_1 = 9992 + 90.7\,p_c + 0.95\,p_c^2$, кристаллический сахар
$s_2 = 9992 + 96.0\,p_c + 0.86\,p_c^2$ правая глюкоза

Здесь очевидно, что растворы глюкозы при одинаковом содержании углерода будут тяжелее сахарных во всяких растворах, потому что равенство наступает около $p_c = 60\%$, что отвечает содержанию более 100% сахара. А потому, превращаясь в правую глюкозу, растворы кристаллического сахара дадут сокращение, зависящее, конечно, от прочного присоединения воды, и меру сокращения легко узнать по данным формулам, потому что оно = дроби из уд. веса s_1 на s_2. Например, для 10% кристаллического сахара $p_c = 4.21$, при этом раствор сахара будет иметь уд. вес 1.0391, а раствор глюкозы 1.0411, т. е. из 1 объема произойдет 0.9981. А Шансель, как мы видели выше (§ 162), определил, что при инвертировании 10% раствора сахара получается объем 0.9975, т. е. еще меньший. Разность эта может происходить не только от погрешностей опыта, но и оттого, что при инверсии происходит не одна правая, но и левая глюкоза, и, быть может, такой раствор имеет большую плотность.[1] Кроме того, наш вывод относится

[1] Во время печатания мне стала известна по реферату «Chemiker Zeitung» (№36, 279, 1887) статья Герцфельда (Zs. Zuckerind., *37*, 906, 1887) о плотностях растворов превращенного сахара (сделана ли поправка на пустоту — неизвестно):

$p=$	10	15	20	25
$\frac{17.5^\circ}{4^\circ}=$	1.03901	1.06018	1.03218	1.10474

(Продолжение сноски на след. стр.)

к 15°, а опыты Шанселя к 0°. Особый интерес этих отношений растворов сахаристых веществ заставляет высказать желание, чтобы здесь накоплялись возможно точные определения.

§ 164. Существует немало отрывочных данных, относящихся к растворам других гидратов углерода, но я не считаю возможным ныне подвергнуть этот предмет особому рассмотрению и ограничусь указанием на некоторые наблюдения.

Для безводной мальтозы $C^{12}H^{22}O^{11}$ Браун и Херон (Lieb. Ann., *199*, 201) и Майсель (J. pr. Ch., *25*, 119) выразили состав числом граммов q на 100 куб. см при 17.5°; плотности d даны при $\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ}$ в воздухе:

$q=1$	$d=1.00393$	$q=15$	$d=1.05827$	$q=30$	$d=1.1155$
5	01953	20	0744	35	1314
10	03900	25	0965	40	1532

При $q=40$ $p=34.69\%$, $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=11524$, а для того же процентного содержания кристаллического сахара $s=11520$; следовательно, в крепких растворах плотности почти те же.

Саломон (J. pr. Ch., *28*, 112, 1883) дает для раствора *крахмала* следующие два определения, считая содержание на $C^6H^{10}O^5$: $q=2.215$, $d\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ}=1.00877$ и $q=3.995$, $d=1.01606$. В этом последнем $p=\frac{q}{d}=3.93$, $p_c=0.444p=1.75$ и $s\frac{15^\circ}{4^\circ}=10152.5$, при том же содержании углерода для раствора глюкозы $s=10163$, для кристаллического сахара 10156, следовательно, переход от формы $C^6H^{10}O^5$ к форме кристаллического сахара $=+\frac{1}{2}H^2O$ сопровождается уплотнением точно так же, как инверсия и переходы от кристаллического сахара к форме глюкозы. Очевидно, значит, что переход крахмала и декстрина в глюкозу должен сопровождаться значительным сокращением объема раствора. Для *декстрина* $C^6H^{10}O^5$ Саломон дал при $q=3.714$ $d\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ}=$

Если воспользоваться для приведения к 15° числами Мариньяка, то получается парабола

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=9991.6+38.91p+0.145p^2$$

Опыт	10395	10608	10828	11504
Парабола	10395	10608	10828	11055

Следовательно, должно думать, что превращенный сахар, действительно представляет плотность бо́льшую, чем глюкоза.

$= 1.01411$, что указывает на плотность почти такую же, как у растворов крахмала.

Растворы *аравийской камеди* в продажном неочищенном состоянии исследовал В. Шмидт (Pogg. Ann., *114*, 350, 1861). Состав выражен процентами p, а плотность d дана в пустоте при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$. Сверх того даны сведения об изменении плотности при 15°. Так как плотности растворов отнесены к воде той же температуры, то $\frac{ds}{dt}$ показывает избыток расширения раствора противу расширения воды:

$p =$	3.43	8.01	11.24	16.20	18.94
$d\frac{15^\circ}{15^\circ} =$	10119.9	10284.2	10403.1	10590.3	10695.6
$\frac{ds}{dt}15^\circ =$	0,25	0.35	0.89	0.55	0.46

Если возьмем средний раствор $p = 11.24$, то $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10\,394$, $p_c = 5.00$, а при этом содержание углерода для раствора глюкозы $s = 10\,493$, кристаллического сахара 10 469, т. е. опять раствор вещества формы $C^6H^{10}O^5$ легче, чем сахара или глюкозы, а в продажной камеди сверх того есть еще известь и другие подмеси, долженствующие увеличивать плотность. Следовательно, чистая камедь должна давать растворы еще более легкие.

Здесь же упомяну о наблюдениях Канонникова (О светопреломляющей способности. Казань, 1884, стр. 100) над плотностями некоторых водных растворов, потому что некоторые из этих определений относятся к сахаристым веществам:

Эритрит $C^4H^{10}O^4$		14.25%	$\frac{19.5^\circ}{4^\circ} = 1.04154$
Хлоралгидрат, $C^2H^3Cl^2O^2$ [1]		33.22	$\frac{20.9^\circ}{4^\circ} = 1.17038$
»	»	22.64	$\frac{10.8^\circ}{4^\circ} = 1.11428$
»	»	11.82	$\frac{20.9^\circ}{4^\circ} = 1.05552$
»	»	9.08	$\frac{21.3^\circ}{4^\circ} = 1.04018$
»	»	3.92	$\frac{21.7^\circ}{4^\circ} = 1.01522$

[1] При печатании этой главы явились определения Перкина (J. Ch., Soc., 808, 1887) для хлоралгидрата, но поднятые при этом вопросы столь важны, что я предполагаю их особо рассмотреть, и если время позволит, проверить.

§ **165**. Из органических кислот для *муравьиной*, кроме отрывочных данных (§ 143), есть систематические, но недостаточно обширные, чтобы их разбирать, определения:

1) Дюкло (§ 158), который выразил состав объемными процентами v, а безводной кислоты под руками не имел:

$v=$	6.7	13.5	26.5	40.0	53.0
$d\frac{15^\circ}{15^\circ}=$	1.019	1.038	1.071	1.105	1.130

и 2) Траубе (§ 158):

$p=$	10	30	50	100% CH^2O^2
$s\frac{20^\circ}{4^\circ}=$	1.0168	1.0700	1.1159	1.2190

Обширный запас данных известен для *уксусной кислоты*. Первые сведения дал Мор (Lieb. Ann., *31*, 284, 1839), показавший, что около 80% растворы достигают наибольшей плотности; это имеет для истории растворов капитальное значение. Плотности d относятся к $\frac{15^\circ}{15^\circ}$:

$p=$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100%
$d=$	1.015	1.027	1.040	1.051	1.006	1.067	1.070	1.0735	1.0730	1.0635

Наиболее обширные, обстоятельные и систематические определения даны Удемансом в особом сочинении,[1] которое мне неизвестно в подлиннике и выводы которого заимствуются мною из «Jahresbericht» 1866 г., стр. 302. Уд. веса даны в отношении к воде при наибольшей плотности и, вероятно, исправлены на взвешивание в воздухе. Но если этого и не сделано, то чрез то погрешность здесь не может быть более 0.0001, потому что наибольшие уд. веса не выше 1.09. Так как в реферате дан уд. вес при 0, 15 и 40°, то я привожу $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{40}$ и вывожу $\frac{ds}{dt}$ при 15°,[2] чтобы

[1] A. C. Oudemans, Das spezifische Gewicht der Essigsäure und ihre Gemische mit Wasser. Bonn, 1866.

[2] Эта величина $= -\frac{25(s_0 - s_{15}) + 9(s_{15} - s_{40})}{600}$, если допустить $S_t = S_0 + Dt + Et^2$.

легко было пользоваться этими данными для приведения других определений к 15°:

p	$s\frac{15°}{4°}$	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{40}$	$15° \frac{ds}{dt}$	p	$s\frac{15°}{4°}$	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{40}$	$15° \frac{ds}{dt}$
5	10067	21	83	—2.1	55	10653	122	213	— 8.3
10	10142	34	98	—2.9	60	10685	128	221	— 8.6
15	10214	48	113	—3.7	65	10712	133	230	— 9.0
20	10284	59	129	—4.4	70	10733	138	238	— 9.3
25	10350	70	143	—5.1	75	10746	142	245	— 9.6
30	10412	81	157	—5.7	80	10748	149	251	—10.0
35	10470	90	170	—6.3	85	10739	153	258	—10.2
40	10523	99	183	—6.9	90	10713	158	266	—10.6
45	10571	108	194	—7.4	95	10660	Кристалли-	272	—10.9
50	10615	115	205	—7.9	100	10553	зация	280	—11.2

В расширении, как и в самых плотностях, видны признаки правильного изменения; в уд. весе есть «особая точка» наибольшей плотности, а в $\frac{ds}{dt}$ замечается постепенность возрастания и вообще в результатах замечается стройность, указывающая на тщательность исследования. Исходная кислота плавилась при 16.45°, т. е. была очень чиста, судя по Рюдорфу (16.7).

Рейс (Wied. Ann., *10*, 291, 1880), исследуя теплоемкость и уд. вес растворов уксусной кислоты, нашел, что отношение между наблюдаемой теплоемкостию и вычисленною представляет особые точки: 1) около 77%, или $C^2H^4O^2 + H^2O$, maximum (1.034), 2) около $C^2H^4O^2 + 2H^2O$ — относительный minimum (1.016), 3) около $C^2H^4O^23H^2O$ — второй maximum (1.040), начиная от которого изменение идет почти прямолинейно. В сжатии Рейс заметил общее сходство с величиною вышеуказанного отношения теплоемкостей, хотя здесь есть только один maximum около 70%. Возможность довольно большой погрешности в определении теплоемкостей признается самим автором. Числа Рейса для уд. веса даны для 20 и 40°, отнесены к воде при 4°. Приводим только

данные для 20°,[1] а по данным для 40° рассчитываем среднее $\frac{ds}{dt}$, которое следует отнести к 30°:

p	$s\frac{20°}{4°}$	$30°\frac{ds}{dt}$	p	$s\frac{20°}{4°}$	$\frac{ds}{dt}30°$	p	$s\frac{20°}{4°}$	$30°\frac{ds}{dt}$
100	10471	—11.2	67.0	10655	—9.3	47.0	10536	—7.9
93.2	604	—11.2	64.5	645	—9.2	38.0	452	—7.3
87.8	647	—10.7	62.0	634	—8.9	28.1	323	—5.0
85.0	654	—10.4	59.0	618	—8.7	19.3	245	—5.2
82.0	664	—10.2	56.0	600	—8.5	10.8	166	—5.7
76.6	677	— 9.8	53.0	577	—8.1	5.4	059	—3.6
70.3	666	— 9.6	50.0	555	—7.9	2.7	20	—3.2

Из того обстоятельства, что величины $\frac{ds}{dt}$ получились изменяющимися неправильно (особенно около 10%), должно заключать, что в определениях уд. веса были немалые погрешности. А из того, что сотые процента не даны, а в большинстве и в десятых процента стоят нули, должно заключить, что и состав растворов определялся лишь настолько приближенно, как было достаточно для теплоемкостей, а потому числа Рейса должны быть принимаемы с осторожностию. Из них интерполированием и регулированием получаем, пользуясь данными Удеманса для расширения, уд. веса s при $\frac{15°}{4°}$:

p	s	p	s	p	s	p	s	p	s
10	10173	30	10395	50	10600	70	10712	90	10683
20	277	40	506	60	667	80	721	100	527

Уд. веса Рейса, за исключением 10%, все ниже Удеманса и изменения их мало стройны, притом плотность самой уксусной кислоты, вероятно, ниже действительной,[2] а потому при дальней-

[1] Рейс не пишет, к какой воде отнесены его уд. веса, но так как для самой воды при 20° дана плотность 9982, то должно думать, что при 4° вода принята = 1.

[2] «Landolt's Tabellen» (стр. 127) дают $\frac{20°}{20°}$ 1.051 — 1.052, по Ландольту, следовательно, среднее $\frac{20°}{20°} = 10515$, а потому $\frac{20°}{4°} = 10497$, $\frac{15°}{4°} = 10553$.

ших расчетах я считаю возможным придать данным Рейса вес, в 6 раз меньший, чем данным Удеманса.

Данные Дюкло (§ 158) я вовсе не разбираю, потому что он дает для самой уксусной кислоты $d\frac{15^\circ}{15^\circ} = 10635$, что отвечает при $s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 10626$, а уд. вес чистой, несомненно, ниже этого (10553 при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$), следовательно, для объемного процента Дюкло служила уже водная кислота. Нет надобности подобные данные брать во внимание, когда есть, сверх обстоятельных определений Удеманса, еще определения Кольрауша (Pogg. Ann., *159*, 245, 1876) и Траубе (§ 158), которые хотя и получены при изучении других свойств уксусной кислоты (гальванопроводности и внутреннего трения), но произведены, судя по описанию, с возможною тщательностию. Кольрауш определил:

$p=$	5.00	10.04	20.00	29.93	39.97	47.80	61.4	76.4	99.7
$s\frac{t^\circ}{4^\circ}=$	1.0059	1.0134	1.0261	1.0393	1.0497	1.0574	1.0654	1.0694	1.0479
$t=$	17.3°	17.6°	17.0°	17.7°	17.8°	19.0°	18.8°	17.9°	19.0°

Приводя эти данные к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ и интерполируя, получаем:

$p=$	5	10	20	30	40	60	75	100%
$s\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	10064	10141	10270	10410	10516	10674	10720	10515

Траубе нашел:

$p=$	10	30	50	70	77	80	99.6
$s\frac{20^\circ}{4^\circ}=$	1.0125	1.0379	1.0576	1.0689	1.0704	1.0705	1.0535

Отсюда при помощи данных Удеманса уд. вес s при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$:

10%	10141	50%	10616	80%	10754
30	408	70	736	100	580

Данным этих двух наблюдателей я придал, вследствие сравнительной малочисленности определений и меньшей их строй-

ности, противу Удеманса втрое меньший вес. Но для равномерности среднего вывода необходимо было восполнить пробелы определений Кольрауша и Траубе, что и сделано так: сравнение с Удемансом показывает, например, что для 10% у Траубе уд. вес ниже на 1, для 30% — на 4, а потому при 20% я считал, что число Траубе будет = числу Удеманса — 2.5 = 10281.5. Так получен прилагаемый средний вывод, в котором должно подозревать погрешность в среднем не менее ± 5. Уд. веса и $\frac{ds}{dp}$ относятся к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$:

p	Среднее	Парабола	$\frac{ds}{dp}$	p	Среднее	Парабола	$\frac{ds}{dp}$
10	10144	10144	+14.5	60	10681	10683	+ 5.3
20	10280	10282	+13.1	70	10728	10726	+ 3.2
30	10409	10407	+11.8	80	10741	10752	+ 1.7
40	10520	10518	+10.4	90	10707	10713	— 9.7
50	10612	10615	+ 9.1	100	10549	10559	—21.1

От 0 до 50%, несомненно, в пределе точности определений, довольно одной параболы:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 15.86p - 0.0680p^2. \qquad C^2H^4O^2 \quad (I)$$

Эта парабола для 60% дает 10 699, т. е. много более того, что дает среднее, или более всех отдельных наблюдателей и, судя по данным Удеманса, можно думать, что грань применимости не доходит даже до 55%, а потому ее следует принять при $C^2H^4O^23H^2O = 52.63\%$, когда $s = 10638$. Испытывая данные, следующие за 55%, по способам, описанным в III и IV гл., легко было найти, что от $+3H^2O$, по крайней мере до $C^2H^4O^2H^2O$ достаточно одной параболы и ее постоянное равно уд. весу воды, т. е. 9992. Поэтому для этой параболы осталось определить лишь один коэффициент, так как другой определялся точкой пересечения с параболою I. Таким образом получена парабола:

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 17.75p - 0.104p^2. \qquad C^2H^4O^2 \quad (II)$$

Хотя для 80% парабола эта дает (10 746) число, близкое к среднему, но так как гидрату $C^2H^4O^2H^2O = 76.92\%$ отвечает, по всей вероятности, наибольшее сжатие (если не наибольшая плотность), наибольшая вязкость (Траубе 70% 147.6, 77% 153.0, 80% 152.8 при 20°) и соответствие с пределом C^2H^6 (гидрат этот $=$ C^2H^6, в котором 3 водорода заменены тремя гидроксилами $=$ спирту $+ O^2$), то я, пока нет в этой области более точных данных, решился принять гранью параболы (II) названное соединение, для которого по параболе (II) $s = 10\,742$. Тогда из этого данного и s для 90 и 100% получается третья парабола $s = 6999 + 92.5p - 0.57p^2$. Однако мало уверенности как в грани этой параболы, так и в ее коэффициентах, потому что данные выше 80% очень сбивчивы. Достаточно указать, что для 90% при $s\frac{15°}{4°} = 10\,713$ по Удемансу, 10 638 по Рейсу, 10 721 по Мору. При таком разноречии невозможно, без новых исследований, установить точные понятия об изменении уд. веса. Однако несомненно, со времени Мора, что в области 80—100% уд. вес убывает при возрастании содержания уксусной кислоты и, следовательно, что здесь производная отрицательна и ее изменения быстры. Приняв для самой уксусной кислоты, а также для растворов, содержащих 80, 85, 90 и 95%, числа Удеманса, получаем параболу:

$$s\frac{15°}{4°} = 6965 + 92.94p - 0.57p^2, \qquad C^2H^4O^2 \quad \text{(III)}$$

которая кажется мне наиболее вероятною. По этой параболе наибольшая плотность при 15° отвечает 81.5%.

Но если в этой области (III) нет уверенности, то она довольно велика в области (I), и так как уксусная кислота есть, как сахаристые вещества, гидрат углерода, то я для параллелизма расчел, как для глюкозы и сахара, параболу, отвечающую процентному содержанию углерода, взятого в виде уксусной кислоты. Она содержит, как глюкоза, 0.4 углерода, а потому ее первая парабола получает вид

$$s = 9992 + 39.6p_c - 0.425p_c^2,$$

если чрез p_c означим, как и ранее, процент углерода, находящийся в виде растворенного гидрата углерода. Сличая с параболами глюкозы и сахарозы, видим здесь сильное уменьшение обоих параболических коэффициентов, до того, что B стал отрицательным. Если накопится ряд данных для растворов других гидратов углерода, например для молочной кислоты,[1] то, быть может, возможно будет уловить здесь некоторую связь между усложнением углеродных атомов и величинами параболических коэффициентов, определяющих плотность растворов.

По отношению к растворам уксусной кислоты должно заметить, что производная $\frac{ds}{dp}$ все время (от 0 до 100%) убывающая, представляет все увеличивающийся уклон, как видно по величине коэффициентов B при p^2. Так, в параболе (I) он $= -0.068$, во (II) $= -0.104$, в (III) $= -0.57$. Здесь, значит, нет, как в спиртах или растворах HNO^3, H^2SO^4, такой «особой точки», в которой $\frac{ds}{dp}$ достигает наибольшего значения, а потому вероятно, что растворы уксусной кислоты станут при охлаждении изменяться особым образом и вероятно, что составы $CH^4O + 9H^2O$, $C^2H^6O + 12H^2O$, $C^3H^8O^3 + 3H^2O$, $H^2SO^4 + 2H^2O$, $HNO^3 + 5H^2O$, которым отвечает наибольшее значение $\frac{ds}{dp}$, выступят своеобразно и одинаковым образом. В этом смысле должно ждать, что растворы уксусной кислоты представят подобие с растворами NaHO и NH^4Cl, для которых производная, также начиная от воды, все время убывает. Однако разрывы сплошности $\frac{ds}{dp}$, неизвестные для NaHO и NH^4Cl, здесь существуют. Так при грани парабол (I) и (II), $\frac{ds}{dp} = -8.7$ по (I) и $= -6.8$ по (II); размер этого разрыва $= 1.9$, однако, не превосходит размера погрешностей возможных в опыте, так что и здесь (§ 86), быть может, существуют только переломы. И я даже склонялся к тому, чтобы признать для растворов уксусной кислоты лишь две параболы, но соображения, основанные на изучении других свойств, заставили меня принять три параболы[2], хотя в точности (II) и (III) нет уверенности.

---

[1] Для молочной кислоты мне известно только одно определение Оствальда, приведенное в § 143.

[2] Термохимические данные Томсена (Thermochemische Untersuchungen, Bd. III, стр. 78), если их расчесть подобно тому, как сделано в § 60 для H^2SO^4, показывают, что наибольшее поглощение тепла на 100 частей происходящего раствора отвечает образованию $C^2H^4O^2 + H^2O$, потому что тогда

§ 166. Для *пропионовой* кислоты Траубе (§ 158) дал при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$: 10% 1.0075, 30% 1.0214, 50% 1.0267, 100% 0.9956. Эти уд. веса ниже, чем для уксусной кислоты, но и здесь, как там, очевидно, есть раствор наибольшей плотности, притом образованный телом, более легким, чем вода.

Нормальная масляная (l. c.) представляет, по данным Траубе, то же явление, и притом раствор, обладающий наибольшею плотностию, содержит менее 50%, как видно из того, что при 10% $s\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1.0036$, при 30% 1.0047, при 50% 1.0008, 100% 0.9642. Следовательно, слабые растворы жирных кислот, начиная от муравьиной кислоты, представляют параболы, подобные по виду (B отрицательно) и с коэффициентом A, убывающим по мере возрастания количества углерода в частице, по крайней мере до валериановой кислоты.

Для *изомасляной* Траубе при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ дает: 5% 1.0006, 10% 1.0035, 15% 1.0039, 20% 1.0037, 100% 0.9519.

Для *изовалериановой* (он же): 2% 0.9987, 4% 0.9991; 100% 0.9318.

Подобные же отрывочные данные известны для многих органических кислот, в воде растворимых, но я считаю полезным остановить внимание только на следующих:

Щавелевая кислота: 1) Франц (§ 127) для раствора, содержащего 5% кристаллической кислоты $C^2H^2O^4 2H^2O$ при $\frac{17.5^\circ}{4^\circ}$ $s = 1.0160$, для 10% 1.0271; 2) Герлах (Die Chemische Industrie, 244, 1886) для такой же кристаллизованной кислоты при $\frac{17.5^\circ}{17.5^\circ}$; 2% 1.007, 4% 1.014, 6% 1.021, 8% 1.028, 10% 1.035

$q = -195^c$, а присоединение $\frac{1}{2} H^2O = -188^c$, прибавка $1\frac{1}{2} H^2O = -190^c$, $2H^2O = -162^c$. Изменение теплоемкости растворов уксусной кислоты нельзя считать достаточно точно установленным, чтобы можно было здесь остановиться подробнее на отношениях, существующих между теплотою образования растворов и изменением их плотности, как это сделано выше для серной кислоты. Однако считаю не лишним обратить внимание на то, что Бертело (Mécanique chimique, *1*, стр. 520), изучая термические данные растворов азотной кислоты, пришел к необходимости признать гидраты $HNO^3 + 2H^2O$ и $+ 5$ или $6H^2O$, а изучение плотностей требует допустить именно гидраты $HNO^3 + 2H^2O$ и $+ 5H^2O$ (§ 104). Поэтому думаю, что изучение растворов много выиграет тогда, когда многие свойства будут изучаемы единовременно и в связи со сведениями, почерпнутыми из точного изучения изменений уд. веса, как такого свойства, которое измеряется легче и точнее всех других.

(по Францу $\frac{17.5°}{17.5°} = 1.0284$) и 12% 1.042, т. е. $d = 1 + 0.0035p'$; 3) Кольрауш (Pogg. Ann., *159*, 244, 1876): 3.57% $C^2H^2O^4$ при $\frac{16.8°}{4°} = 1.0162$, 3.59% $\frac{19.5°}{4°} = 1.0159$, 7.14% $\frac{19.2°}{4°} = 1.0330$; 4) Канонников (О светопреломляющей способности, 1884, стр. 100): 7.41% $C^2H^2O^4 2H^2O$ при $\frac{21.1°}{4°}$ 1.02296.

Винная кислота $C^4H^6O^6$: 1) Герлах (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, 1859, стр. 24 и 110):

$p =$	10	20	30	40	50%
$d\frac{15°}{15°} =$	1.04692	1.0963	1.15047	1.20785	1.26962

Одной параболы достаточно: $d = 10000 + 44.59p + 0.186p^2$. Для расширения 25% раствора объемы: 0° = 10 000, 15° = 10 055, 30° = 10 122, 100° = 10 566; 50% раствор: 15° = 10 076, 30° = 10 165, 100° = 10 647.

2) Шифф (§ 22):

$p =$	33.00	22.00	14.66	11.00	7.33	3.67
$d\frac{15°}{15°} =$	1.1654[1]	1.1062	1.0690	1.0511	1.0337	1.0167

3) Кольрауш (l. c.):

$p =$	4.95	9.87	19.85	29.82	39.72	49.53
$s\frac{t°}{4°} =$	1.0221	1.0447	1.0940	1.1475	1.2039	1.2624
$t =$	15.0°	18.5°	19.2°	18.0°	19.0°	20.7°

Лимонная кислота в кристаллах $C^6H^8O^7H^2O$: 1) Герлах (l. c.):

$p' =$	10	20	30	40	50	60%
$d\frac{15°}{15°} =$	1.03916	1.08052	1.12439	1.17093	1.22041	2.27382

Расширение 25% раствора: 0° = 10 000, 15° = 10051, 30° = 10115, 100° = 10 553; 50% раствор: 15° = 10 079, 30° = 10 164, 100° = 10 649.

2) Шифф (l. c.):

$p' =$	36	24	16	12	8	4
$d\frac{12°}{12°} =$	1.1540	1.0979	1.0634	1.0470	1.0306	1.0150

---

[1] По Герлаху следует 1.1674.

Хинная кислота $C^7H^{12}O^6$, Канонников (l. c.): 17.95% $\frac{19.2^\circ}{4^\circ}$ = 1.06986, 9.98% $\frac{21.5^\circ}{4^\circ}$ = 1.03592. Тот же исследователь дает для растворов трех изомеров $C^5H^6O^4$: *итаконовая кислота* 4.18% $\frac{23.8^\circ}{4^\circ}$ = 1.00985, 2.62% $\frac{24.6^\circ}{4^\circ}$ = = 1.00563, *цитраконовая кислота*: 7.07% $\frac{27.7^\circ}{4^\circ}$ = 1.01631 и *мезаконовая кислота* 3.69% $\frac{28.4^\circ}{4^\circ}$ = 1.00717.

§167. Для растворов азотистых органических веществ, кроме немногих отрывочных определений,[1] мне известны лишь определения В. Шмидта (Pogg. Ann., 114, 350, 1861) для растворов мочевины и белка куриных яиц:

% *мочевины*	2.82	4.947	6.545
$d\,\frac{15^\circ}{15^\circ}$	= 1.00791	1.01390	1.01843
$\frac{ds}{dt}\,15^\circ$	= —1.84	—1.98	—2.14

Для ее растворов Шмидт вывел следующую параболическую формулу:

$$p = 3.579620Q - 0.01599113Q^2,$$

где $Q = 100(d - 1)$. Эти растворы (считая уд. веса к воде 4° = = 10000), выражаются параболою

$$s\,\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 27.84p + 0.05p^2.$$

Если бы существовали подобные же определения для растворов углеаммиачной и циановоаммиачной солей, можно было бы

[1] Так, например, у Канонникова (О светопреломляющей способности, 1884) находим: 1) ацетамид C^2H^5NO 34.00% $\frac{25.2^\circ}{4^\circ}$ = 1.01807 и 2) хлористоводородный этиламин C^2H^8NCl 11.26% $\frac{24.2^\circ}{4^\circ}$ = 1.01585.

в этом классическом примере видеть влияние изомеризации и содержания воды на плотность растворов.

% *белка*	1.21	2.28	4.22	6.14
$d\frac{15^\circ}{15^\circ} =$	1.00403	1.00769	1.01421	1.02101
$\frac{ds}{dt} 15^\circ =$	—1.62	—1.69	—1.74	—1.79

Белок был взят из куриных яиц (7.7%), взболтан с водою и процежен, а содержание определялось сушением. Отсюда Шмидт вывел, что плотности:

$d\frac{15^\circ}{15^\circ}$	= 1.005	1.010	1.015	1.020	1.025
% белка p	= 1.498	2.974	4.429	5.861	7.272

Если данные Шмидта привести к $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, то

$$s\frac{15^\circ}{4^\circ} = 9992 + 33.37p + 0.111p^2.$$

Так как растворы белковых веществ играют в организмах важную роль, представляют коллоиды наиболее типических свойств, и так как ныне уже возможно иметь растворы многих из них в чистом состоянии, то предстоит немалый интерес в изучении этих растворов не только для пользы физиологических лабораторных исследований (потому что можно будет уд. весом определять количество белков), но и для понимания свойств этих своеобразных тел.

В этом отношении студент С.-Петербургского университета С. П. Вуколов у меня в лаборатории сделал несколько предварительных определений с *белковиною*, очищенною по способу В. П. Михайлова (ЖРФХО, 175, 1884). Приготовленный и сгущенный под колоколом раствор чистой белковины оказался по анализу (высушиванием до постоянного веса) содержащим 12.259% белковины. Из него смешением с определенным весом воды получен был другой раствор. Плотность определена только при 0° по отношению к воде при 0°.

Предполагалось еще более разжижать раствор, повторить определения с белковиною нового приготовления и при разных температурах, но другие занятия не дозволили г-ну Вуколову докончить этой работы. Тем не менее, считаю небесполезным сообщить полученные результаты:

% белковины	12.259	7.704
Плотность $\frac{0^\circ}{0^\circ}$	1.03633	1.02233

Эти определения дают уд. веса, близкие к вышеприведенным числам Шмидта, но растворы чистого альбумина имеют, как и следовало ожидать, меньший уд. вес.

Октябрь 1887. С.-Петербург [62].

СТАТЬИ И ВЫДЕРЖКИ ИЗ СОЧИНЕНИЙ



УДЕЛЬНЫЙ ВЕС РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Изучив обширнейшую литературу, собранную для моего печатаемого ныне труда «О зависимости удельного веса растворов от их температуры и состава»,[1] я сопоставил особо надежные результаты, которые явились основою для дальнейшего изучения. Все уд. веса приведены к пустоте и 0° по отношению к воде при 4°. Составы выражены формулами $H^2SO^4 + mH^2O$. Процентное содержание отнесено к H^2SO^4 и вычислено, принимая $S = 32$, $O = 16$. Уд. вес воды при 4° принят равным 10 000. Ошибки в уд. весе не превосходят, вероятно, для слабых растворов ($m > 13$), для H^2SO^4 и $H^2SO^4H^2O$ величину ± 2, которую Мариньяк принимает для своих наблюдений (Arch. des Sci. ph. et nat., Genève, Dec., 1870). Что касается растворов, содержащих $m = 1$ до $m = 13H^2O$, для них нужно ожидать ошибки не меньше ± 5; вероятно, она достигает в отдельных случаях до ± 15 и даже больше, если пользоваться числами Бино, который ограничивается лишь тысячными для уд. веса.

Исходя из представления о растворах, которое отчасти изложено мною в «Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft» (379, 1886), я вычислил из этих данных с проверкою их всеми остальными имеющимися в литературе данными величины производной $\frac{ds}{dp}$, т. е. возрастания уд. веса при возрастании процентного со-

[1] Десять листов уже напечатаны, и надеюсь в скором времени выпустить первую главу отдельными выпусками.

m	p					$S\frac{0°}{4°}$
∞	0	H^2O	$S_{0°} = 9998.7$		Среднее	Вычислено
400	1.34	10 100 М.	10 098 Ос.		10 099	10 098.8
200	2.65	10 192 М.	10 191 Ос.		10 192	10 192.4
100	5.16	10 371 К.	10 372 М.	10 374 Ос.	10 372	10 371.3
50	9.82	10 716 К.	10 716 М.	10 717 Ос.	10 716	10 717.1
25	17.88	11 334 К.	11 337 М.		11 336	11 336.1
12.5	30.34	12 345 К.	12 345 М.		12 345	12 345.0
10	35.25	12 763 К.	12 758 М.		12 760	12 759.7
5	52.13	14 303 К.	14 316 Б.	14 299 М.	14 306	14 307.5
$\frac{100}{30}$	62.02	15 370 К.	15 370 Б.		15 370	15 369.1
$\frac{100}{40}$	68.53	16 103 К.	16 100 Б.		16 102	16 110.3
2	73.13	16 660 К.	16 650 Б.		16 655	16 654.5
$\frac{100}{70}$	79.22	17 384 К.	17 380 Б.		17 382	17 389.2
$\frac{100}{90}$	83.05	17 803 К.	17 800 Б.		17 802	17 799.7
1	84.48	17 945 К.	17 940 Б.	17 944 Мд.	17 943	17 943
+0.5	91.29	18 433 К.	18 435 Ш.	18 436 Л.	18 435	18 435
0	100	18 529 М.	18 528 Мд.		18 528	18 528
—0.2	103.81[1]	19 075 Винклер ($SO^3 4H^2SO^4$)			19 075	19 075
—0.4	107.93	19 793 Винклер ($2SO^3 3H^2SO^4$)			19 793	19 793

(Б. — Бино, К. — Кремерс, Л. — Лунге и Неф, М. — Мариньяк, Мд. — Менделеев. Ос. — Оствальд, Ш. — Шертель).

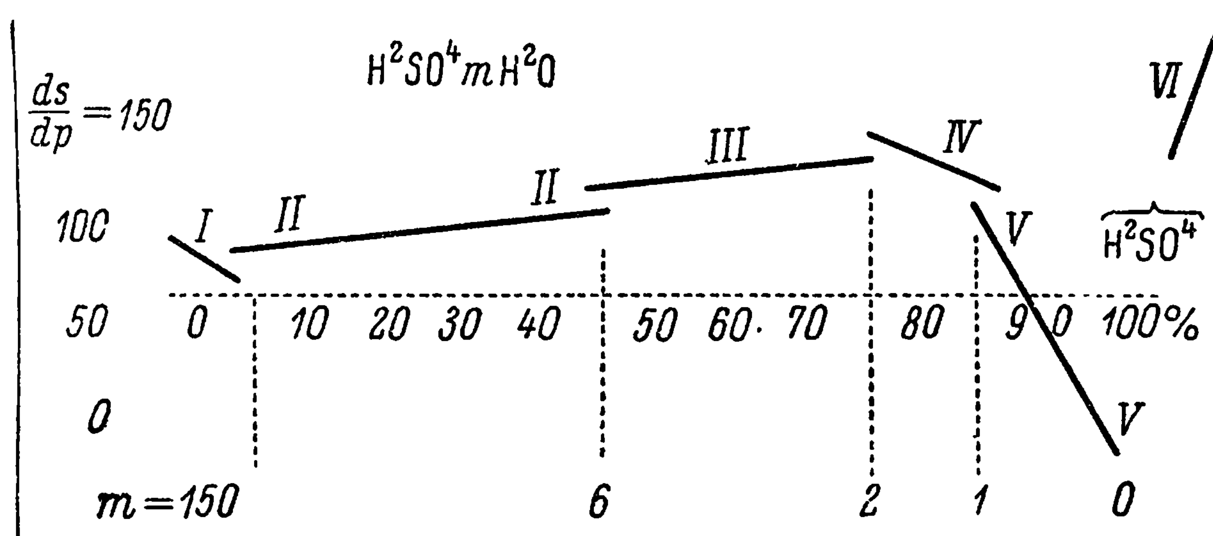
держания моногидрата. Зависимость изменения этой производной $\frac{ds}{dp}$ от состава составляет предмет данной статьи. Знание этой производной имеет столь очевидное и важное значение как для практики, т. е. для определения состава по уд. весу, так и для теории растворов, что я не считаю необходимым снова говорить об этом. Я хочу лишь сообщить, что в моем вышеупомянутом труде (начиная с главы III) этот вопрос будет подробно исследо-

---

[1] Т. е. 100 частей этой дымящей кислоты дают 103.81 части H^2SO^4.

ван главным образом потому, что, насколько мне известно, это еще до сих пор никем не было выполнено.[1]

Производная $\frac{ds}{dp}$ оказывается для растворов серной кислоты прямолинейной при изменении содержания p моногидрата, но на всем протяжении она выражается не одной прямой, но многими прямыми, разрывы между которыми отвечают определенным гидратам, как это представлено на прилагаемой диаграмме,



где на абсциссе нанесены проценты p моногидрата, а на ординате — производные $\frac{ds}{dp}$.

Так как высказанное мною положение оказывается несколько неожиданным и простым, что, может быть, имеет решающее значение для вопроса о химизме растворов, я считаю совершенно необходимым не только представить в следующей таблице вычисления уд. веса, но и разобрать весьма подробно некоторые частности.

Если от p_1 до p_2 производная $\frac{ds}{dp}$ выражается прямою

$$\frac{ds}{dp} = A + 2Bp,$$

то для этой области уд. вес выражается, как интеграл, кривою второго порядка:

$$s = C + Ap + Bp^2,$$

---

[1] Благодаря этому сообщению я имею право несколько отложить дальнейшую переработку исследования «О зависимости производной от состава растворов».

где C — постоянная интегрирования. Если производная, действительно, выражается линейною функциею, то постоянная C имеет действительное значение. Поэтому прямолинейности $\frac{ds}{dp}$ в данной области должна соответствовать формула второго порядка для зависимости s от p. Как пример выберу из приведенных выше наблюдений Мариньяка область растворов, содержащих от 5 до 35% серной кислоты.

Уд. веса в этой области растворов по совокупности имеющихся данных выражаются кривою второго порядка $\left(\text{отнеся к } \frac{0^\circ}{4^\circ}\right)$:

$$s = 9998.7 + 71.16p + 0\ 2035p^2. \qquad \text{(II)}$$

$m=$	100	50	25	15	10
Мариньяк	10372.1	10716.3	11337 0	12038.1	12757.5
Формула II	10371.3	10717.1	11336,1	12038.0	12759.7
$p=$	5 16	9.82	17.88	26.63	35.25

Вычисленные уд. веса здесь, как и во всех остальных областях, в пределах ошибок наблюдений совпадают с наблюденными. Следовательно, в этой области

$$\frac{ds}{dp} = 71.16 + 0.407p.$$

При других температурах параболическая зависимость также приложима к данной области, конечно, с изменением постоянных, но это изменение таково, что C равняется уд. весу воды, так же как и при 0°, где 9998.7 уд. вес воды при 0°/4°. Например, при 30°

$$s = 9957.7 + 62.669p + 0.2971p^2.$$

Для пяти приведенных концентраций наблюдения Мариньяка дают уд. веса при 30°, и они совпадают с вычисленными по формуле:

$m=$	100	50	25	15	10
Наблюдения Мариньяка	10289.1	10601.6	11173.2	11836.4	12537.5
Вычислено	10289.0	10601.8	11173.2	11837.2	12535.8
Разница	+0.1	−0.2	0	−0.8	+1.7

Другой пример приведу из области наиболее крепких растворов серной кислоты, а именно от $m=1$ до $m=0$, т. е. от моногидрата H^2SO^4 до бигидрата H^4SO^5. Хотя в этой области немного надежных определений, однако в последние годы, благодаря работам Кольрауша, Шертеля и Лунге, несомненно установлено, что максимум плотности лежит примерно около 97% и что по обе стороны этого максимума наблюдаются одинаковые уд. веса. Эти особенности целиком выражаются кривою второго порядка $\left(\text{для } \frac{0^\circ}{4^\circ}\right)$:

$$s = 18\,528 + 20.445\,(100 - p) - 3.746\,(100 - p)^2, \qquad \text{(V)}$$

дающей максимум при 97.27% и $s = 18\,556$, что совпадает с наблюдениями Шертеля и Лунге, если принять за уд. вес моногидрата 18 520, как это следует из наблюдений Мариньяка и моих. Для подтверждения формулы (V) служат наблюдения Лунге, из которых, например, следует, что уд. вес при 96% относится к уд. весу H^2SO^4 как 1.0012 : 1, как это можно вычислить из формулы, которая дает $s = 18\,550$.

Приложимость кривой (V) ограничена, с одной стороны, бигидратом $H^2SO^4H^2O$ ($p = 84.48$); это ясно из того, что для 80% формула дает $s = 17\,438.5$, тогда как, по определению Кремерса, найдено 17 497, Бино 17 477, Кольба 17 466. С другой стороны, приложимость кригой (V) ограничена H^2SO^4 или 100%, так как из определений Винклера, Кольруша, Герлаха и других известно, что дымящая серная кисл та имеет бо́льшую плотность, чем моногидрат, формула же (V) дает меньшую плотность, например при 102% 18 472 вместо 18 802. Таким же образом определены пределы каждой отдельной кривой. Что касается разрывов сплошности производной $\frac{ds}{dp}$, то наличие их особенно ясно для моногидрата H^2SO^4. Кривая (V) показывает, что в области от $m=1$ до $m=0$

$$\frac{ds}{dp} = 728.755 - 7.492p,$$

и потому для моногидрата, где $p = 100$, производная равна -20.4.

Далее от H^2SO^4 до дымящей серной кислоты следует:

$$s = 18\,528 + 129\,(p - 100) + 3.9\,(p - 100)^2, \qquad \text{(VI)}$$

и, следовательно, в этой области

$$\frac{ds}{dp} = 129 + 7.8\,(p - 100),$$

откуда при $p = 100$ производная равна $+129$. Вместе с тем при H^2SO^4 со стороны водной кислоты производная отрицательна и $= -20$ и со стороны дымящей кислоты положительна: $=129$, т. е. здесь имеется заметный скачок или разрыв сплошности.

При всех остальных пределах применимости данных кривых скачки или разрывы сплошности производной имеют значительно более низкую численную величину, чем при моногидрате, и, тем не менее, их нельзя оспаривать, например кривая (III) ($C = 9998.7$, $A = 61.908$, $B = +0.3980$), которая удовлетворительно дает уд. веса при всех концентрациях от $m = 6$ до $m = 2$ и, однако, не приложима при $m = 10$ или вообще при $m > 6$, так как при $m > 6$ ($p = 47.57$) производная $= 99.77$. Согласно кривой (II), приложимость которой ограничена $m = 6$, производная при этой концентрации $= 90.52$. Здесь скачок производной не выше 9.5, тогда как при $H^2SO^4 = 149$.

После того как было доказано наличие разрывов сплошности производной $\frac{ds}{dp}$, нужно было установить число разрывов и их места.

Первый и наибольший разрыв, как выше указано, отвечает, без сомнения, моногидрату, т. е. форме соединения, которую должно рассматривать, как наиболее несомненно определяемую всей совокупностью чисто химических данных. Но и по многим другим физико-механическим соотношениям ясно выделяется моногидрат, например по величине электропроводности (Кольрауш), по тепловому коэффициенту расширения, способности к кристаллизации и еще по многим свойствам, на которых в этой статье не могу останавливаться.

Второй разрыв сплошности $\frac{ds}{dp}$, который столь мал, что его почти можно признать простым перегибом, отвечает, без сомнения, бигидрату $H^2SO^4H^2O$, который с химической точки зрения является вторым из возможных гидратов[1] и лежит в основе многих моногидратов весьма устойчивых солей RSO^4H^2O, и таким образом имеет вполне определенное и очевидное химическое значение. Вместе с тем он очень легко кристаллизуется и дает прекрасные кристаллы, а в физико-механическом отношении характеризуется, например, высоким модулем расширения, относительным минимумом электропроводности и т. д.

Третий разрыв сплошности дифференциальной производной $\frac{ds}{dp}$ значительно больше предыдущего и отвечает тригидрату $S(OH)^6$. В химическом отношении это наивысший нормальный гидрат в том же смысле, как $C^2(OH)^6$ наивысший гидрат, отвечающий этану C^2H^6 и представляющий собою кристаллическую щавелевую кислоту $C^2H^2O^4 + 2H^2O$. Хотя сам по себе тригидрат $S(OH)^6 = H^2SO^4 + 2H^2O$, поскольку известно, не выделяется способностью к образованию кристаллов, он характерен тем, что отвечает таким солям, как гипс ($CaSO^4 2H^2O$). Он отличается при всех температурах от 0 до 100° наибольшим сжатием при расчете на 100 объемов происходящего раствора, далее наибольшим количеством тепла, развиваемым на 100 объемов раствора (Ber., 400, 1886), наибóльшим повышением температуры, которое достижимо при смешении H^2SO^4 с водою, и, наконец, образованием при электролизе (Bourgoin в Fremy. Encyclopédie chimique, т. II, стр. 193), так что нельзя сомневаться в химической самостоятельности тригидрата. Кроме того, дифференциальный коэффициент $\frac{ds}{dp}$ достигает наибольшей абсолют-

---

[1] Моногидрат — это SO^3, в котором один кислород заменен двумя гидроксилами: $SO^2(OH)^2$, в бигидрате это замещение повторено: $SO(OH)^4$, в тригидрате оно доведено до конца: $S(OH)^6 = SO^3 + 3H^2O$.

ной величины для всех растворов от H^2O до H^2SO^4, а при H^2SO^4 достигает минимума.

Четвертый разрыв сплошности производной $\frac{ds}{dp}$, хотя ее величина не меньше предыдущей, в силу его положения установлен менее твердо, чем все предшествующие, так как наклон прямой $\frac{ds}{dp}$ к осям весьма мало изменяется до и после перегиба, как это видно из знака и из того, что вторая производная до разрыва $= +0.3982$, а после него $= +0.2035$. Поэтому возможно, что дальнейшее изучение вопроса приведет к изменению положения разрыва.[1] В соответствии с имеющимися наблюдениями вероятнейшее место разрыва отвечает составу $H^2SO^46H^2O$, который чаще всего встречается в виде солей типа MSO^46H^2O. Ему отвечает содержание 47.57% и уд. вес $\frac{0°}{4°}$ 1.3844.[2]

Пятый разрыв наиболее близок к воде и, несомненно, существует, так как у воды, т. е. у слабейших растворов $\frac{ds}{dp}$ при возрастании p по всем известным (хорошо совпадающим друг с другом) наблюдениям меньше, а при содержании 5% и выше, как показывает кривая (II), производная $\frac{ds}{dp}$ растет параллельно с ростом p. Несомненно, что изменение направления производной $\frac{ds}{dp}$ происходит между $m = 200$ и $m = 100$, и поэтому я принимаю, что перерыв отвечает $m = 150$ или $p = 3.50\%$, и надеюсь в дальнейшем, когда буду достаточно свободен, определить с возможною точностию место разрыва. Вообще я уже давно считал, что слабые растворы наиболее интересны, и уподоблял последние распределенному по большому пространству или разъединенному состоянию вещества в парàх. Замечательные

---

[1] То же можно сказать и о следующем, пятом разрыве.

[2] Можно с уверенностию утверждать, что рассматриваемый разрыв не отвечает $m = 5$, так как кривая (II) для этой точки дает уд. вес 1.4261 вместо 1.430, полученного из опыта.

исследования Вант-Гоффа (Konig. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar, *B21*, № 17) сейчас вполне это подтвердили. Таким образом, для серной кислоты имеется 6 прямых, дающих величину $\frac{ds}{dp}$:

От H^2O	до $m = 150$:	$\frac{ds}{dp} = 76.51 - 2.650p$
» $m = 150$	» $m = 6$:	$\frac{ds}{dp} = 71.16 + 0.407p$
» $m = 6$	» $m = 2$:	$\frac{ds}{dp} = 61.90 + 0.796p$
» $m = 2$	» $m = 1$:	$\frac{ds}{dp} = 326.65 - 2.705p$
» $m = 1$	» $m = 0$:	$\frac{ds}{dp} = 728.755 - 7.942p$
H^2SO^4 для дымящей серной кислоты, содержащей до 110% H^2SO^4		$\frac{ds}{dp} = -651 + 7.8p$

Имеющиеся сейчас наблюдения в области дымящей серной кислоты достаточно обширны и точны, чтобы определить границы приложимости последней прямой, но вероятно, что должен быть разрыв сплошности при пиросерной кислоте $H^2SO^4SO^3$ или $H^2S^2O^7$ ($p = 110.11\%$) и что между ним и SO^3 ($p = 122.5\%$) нужно применять другую прямую для выражения $\frac{ds}{dp}$.

Три из приведенных производных соответствуют падающим прямым, остальные — восходящим, так как в формуле $\frac{ds}{dp} = A + 2Bp$ у трех величин B положительны и у трех остальных отрицательны. В случае соляных растворов имеем, например, для NaCl $\frac{ds}{dp}$ в виде восходящей кривой, а для NH^4Cl в виде нисходящей.

Несмотря на значение, заключающееся в понятии прямолинейности производной $\frac{ds}{dp}$, еще не переходя к исследованию возможного приложения этого понятия к другим растворам, я удовольствуюсь

здесь указанием на то, что я давно признавал прямолинейность производной $\frac{ds}{dp}$ только как первое приближение к действительному выражению явлений, происходящих при растворении серной кислоты. Однако я сам уверился в полной приложимости установленного положения, когда от производной $\frac{ds}{dp} = A + 2Bp$ перешел к самой кривой второго порядка, $s = C + Ap + Bp^2$, так как оказалось, что величина постоянной C во всех случаях имеет вполне определенные и простые значения. Так, для всех растворов с содержанием от 0 до 73.13% ($m = 2$) серной кислоты постоянная C отвечает воде, хотя в этих границах имеются 2 разрыва сплошности $\frac{ds}{dp}$ и применяются три кривые второго порядка, а именно:

$$s = 9998.7 + 76.51p - 1.325p^2 \quad (\text{от } H^2O \text{ до } m = 150); \qquad (I)$$

$$s = 9998.7 + 71.16p + 0.2035p^2 \quad (\text{от } m = 150 \text{ до } m = 6); \qquad (II)$$

$$s = 9998.7 + 61.908p + 0.3980p^2 \quad (\text{от } m = 6 \text{ до } m = 2). \qquad (III)$$

Следовательно, кривая (I) пересекается со (II) и (II) с (III) в двух точках при $p = 0$ и при p, определяющем предел приложимости кривой, например, (II) и (III) при $p = 0$ и при $p = 47.57\%$ ($m = 6$). Ввиду того, что этим условием определяются 2 точки кривой, достаточно одного наблюдения для полного определения кривой второго порядка. Из того, что например, кривая (III) пересекает (II) при $m = 6$, $p = 47.57$, где $s = 13844.3$, и при $p = 0$, где $s = 9998.7$, следует, что для любого p_i, если ему отвечает уд. вес s_i, должно соответствовать

$$\frac{\frac{s_i - 9998.7}{p_i} - 80.84}{p_i - 47.57} = B.$$

Если параболическая формула в заданных пределах была бы не точна, но приближенна, то вместо постоянства B получилось бы закономерное возрастание или уменьшение ее при возраста-

нии p. На самом деле изменения B зависят только от ошибок опыта, так как отклонения от средних по величине и знаку изменяются беспорядочно по отношению к средним, например, при сравнении вычисленных и наблюденных величин уд. весов растворов, соответствующих кривой (III) (см. таблицу вначале). Обозначив через Δ разность между наблюденными и полученными s, имеем:

$m = 5$	$\frac{100}{30}$	$\frac{100}{40}$ [1]	2
$\Delta = -1.5$	$+0.9$	-8.3	$+0.5$

Для кривой (IV) получаем:

$m = 2$	$\frac{100}{70}$	$\frac{100}{90}$	1
$\Delta = +0.5$	-7.2	$+2.3$	0

Этим приемом я убедился, что признание прямолинейности производной соответствует явлениям природы и не как первое приближение, но как закономерность, которая в общем строго соответствует имеющемуся в настоящее время материалу.

Кривые (V) и (VI) дают постоянную C, соответствующую уд. весам серной кислоты (18 528), и для кривой (IV), являющейся переходной от первых кривых (I, II, III), где C определяется соответственно воде, к двум другим кривым (V и VI), где C определяется соответственно серной кислоте, получилась постоянная $C = 0$.

Таким образом, эти три кривые второго порядка, представляющие уд. веса растворов от 73.13 до 110% H^2SO^4, получают следующий вид:

$$s = 326.65p - 1.3525p^2 \quad (\text{от } m = 2 \text{ до } m = 1); \qquad \text{(IV)}$$

$$s = 18528 + 20.445\,(100 - p) - 3.746\,(100 - p)^2$$

---

[1] В наших таблицах для этого состава (68.53%) имеются только определения Кремерса 1.6103 и Бино 1.610, оба меньше, чем дает (III) (1.6110), но из данных Кольба следует, для $p = 68.53$ при 0° $s = 1.6121$, т. е. больше, чем по (III).

$$(\text{от } m = 1 \text{ до } m = 0); \qquad (V)$$

$$s = 18528 + 129\,(p - 100) + 3.9\,(p - 100)^2$$

$$(\text{для дымящей кислоты}). \qquad (VI)$$

Если бы мы в основу вышеприведенных соображений и формул положили более точные данные, чем средние результаты опытов, то получили бы и более точные величины коэффициентов A и B, как я получил некоторые изменения величин A и B, использовав специальные данные Паркса или Юра, Бино или Кольба, Кремерса или Мариньяка.

Однако в общем смысл дела остался тем же, т. е. производная $\frac{ds}{dp}$ оказалась в пределах точности наблюдений прямолинейной, хотя и не сплошной, а разорванной или ломаной кривой.

Проведенные мною до сих пор исследования дали тот же результат как для серной кислоты, так и для растворов других тел с той лишь разницей, что в силу ограниченной растворимости, по-видимому, на всю область простирается только одна кривая второго порядка или для выражения производной $\frac{ds}{dp}$ нужна лишь одна прямая; мне кажется, что с развитием вышеприведенных соображений вопрос о законе, выражающем зависимость плотности растворов от изменения их состава, станет значительно яснее. Понятно, что иногда для выражения всего явления недостаточны даже очень сложные функции, например, для растворов серной кислоты (Юр, Гросганс, Лангберг, Томсен), тогда как в других случаях достаточно весьма простого выражения для той же функции (Г. Шифф),

С другой стороны, можно по этому пути, предложенному здесь для серной кислоты, с несомненностью показать наличие химических [1] соотношений, которые приводят тела при их растворении к образованию определенных соединений, хотя многие и сейчас рассматривают их как особый физико-механический класс соеди-

---

[1] Они характеризуются скачками или разрывами сплошности, что может быть показано и для растворов.

нений молекул, и таким путем можно согласовать растворы с атомной теорией, если ввести понятия ассоциации и диссоциации, которые, по-моему, определяют природу растворов.

Добавление

Уд. веса растворов спирта подтвердили еще с большей точностью, чем уд. веса серной кислоты (вероятные ошибки меньше 0.0001), гипотезу, что производные — это функции первого порядка, и позволили установить следующие соединения: $C^2H^6O + 12H^2O$, $C^2H^6O + 3H^2O$, $3C^2H^6O + H^2O$. Кроме того, зависимость второго порядка уд. веса от состава оказалась в пределах температурных границ от —20° (отчасти даже от —40°) до +30° столь же точной, как при 15°.

СОЕДИНЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА С ВОДОЮ

Великое учение Дальтона об атомном строении вещества до сих пор еще не прилагалось к объяснению явлений растворения, и, несмотря на многие замечательные исследования в этой области, еще не определены представления химиков о соотношении между обычными случаями соединения и явлениями растворения. Однако роль растворов в явлениях природы, в лабораторных исследованиях и в производствах столь значительна, что полнота наших химических знаний страдает от отсутствия ясности в учении о растворах.

В сообщении о результатах части моих исследований и гипотез я ограничусь специальным случаем растворов этилового спирта в воде главным образом потому, что среди прочих растворов смеси спирта и воды наиболее полно изучены и особенно по отношению к зависимости изменения уд. веса от соотношения между спиртом (и водою). Требования практики привели к весьма точным исследованиям этого вопроса, и со времени Гильпина до нашей эпохи непрерывно возрастало количество точных данных, что позволило составить правильное представление. Собрав все доступные нам данные, я составил следующую табл. I наиболее надежных результатов.

Интересно отметить, что по введении всех необходимых поправок данные, установленные разными наблюдателями, оказываются весьма близкими друг к другу, если принять во внимание лишь наиболее достоверные наблюдения. Например, для 50%-го раствора спирта получено [табл. II].

Таблица I

Проценты по весу спирта p	Уд. вес в пустоте при 15° Ц, принимая воду при 4° = 10000 и при 15° = 9991.6 s	Проценты по весу спирта p	Уд. вес в пустоте при 15° Ц, принимая воду при 4° = 10000 и при 15° = 9991.6 s
5	9904.1	55	9067.4
10	9831.2	60	8953.8
15	9768.4	65	8838.6
20	9707.9	70	8719.5
25	9644.3	75	8601.4
30	9570.3	80	8479.8
35	9484.5	85	8354.8
40	9389.6	90	8225.0
45	9287.8	95	8086.9
50	9179.0	100	7936.6

Таблица II

Гильпин	1792	9187.0
Гей-Люссак	1824	9182.0
Фоунс	1847	9180.0
Дринкуотер	1848	9178.8
Баумхауер	1860	9180.0
Менделеев	1865	9179.7
Дюпре и Пейдж . . .	1869	9178.5
Сквибб	1884	9178.0

В вышеприведенной таблице уд. весов наибольшая ошибка не превосходит 0.0002 и только в немногих случаях достигает 0.0003.

Ни один из растворов, кроме спирта, и ни одно из других свойств не изучены с такой степенью точности, а сверх того можно получить растворы во всех пропорциях, и потому пример, приводимый мною, является типичным.

Не описывая методов, которые привели меня к моим воззрениям на природу растворов (часть предварительных исследований этого вопроса опубликована мною в «Журнале Русского химического общества» и в «Zeitschrift für physikalische Chemie» профессора Оствальда), я хочу теперь установить соответствующую ей гипотезу.

Растворы следует рассматривать как точно определенные атомные соединения при температурах выше температуры их диссоциации. Определенные химические вещества могут образовываться или разлагаться при температуре выше начала их диссоциации; то же явление происходит в растворах; при обычной температуре они [соединения] могут и образовываться, и распадаться. Мало того, равновесие между количеством определенного соединения и продуктами его диссоциации определяется законами химического равновесия, которые определяют соотношение между одинаковыми объемами и их зависимостью от масс составляющих активных частей. Однако, если высказанная гипотеза о растворах справедлива, то сравнения нужно вести в равных объемах. Уд. веса — это веса равных объемов и тем более нужно ожидать, что уд. веса растворов зависят от соотношения, в котором находятся активные вещества. Поэтому выражение уд. веса s как функции процентного состава p должно быть параболой второго порядка:

$$s = N\ (p \pm a)\ (100 - p \mp a)$$

или может быть представлено общей формулой

$$s = C + Ap + Bp^2.$$

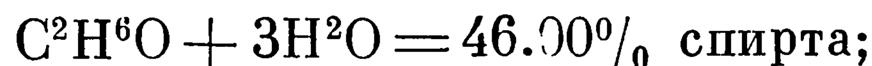
Следует ожидать, что между двумя определенными соединениями, существующими в растворах, производная $\frac{ds}{dp}$ будет прямолинейной функцией p:

$$\frac{ds}{dp} = A + 2Bp.$$

Этот вывод следует, во-первых, проверить на опыте, и во-вторых, он может дать средства для доказательства, что в растворах имеются определенные соединения.

Прилагая этот метод к растворам H^2O и C^2H^6O, находим, что существуют три определенных химических соединения:


$C^2H^6O + 12H^2O = 17.56\%$ спирта;


$C^2H^6O + 3H^2O = 46.00\%$ спирта;


$3C^2H^6O + H^2O = 88.46\%$ спирта.

Прямолинейность производной $\frac{ds}{dp}$ ясна из следующей диаграммы:

Параболы, представляющие уд. веса при 15° Ц, выражены формулами:

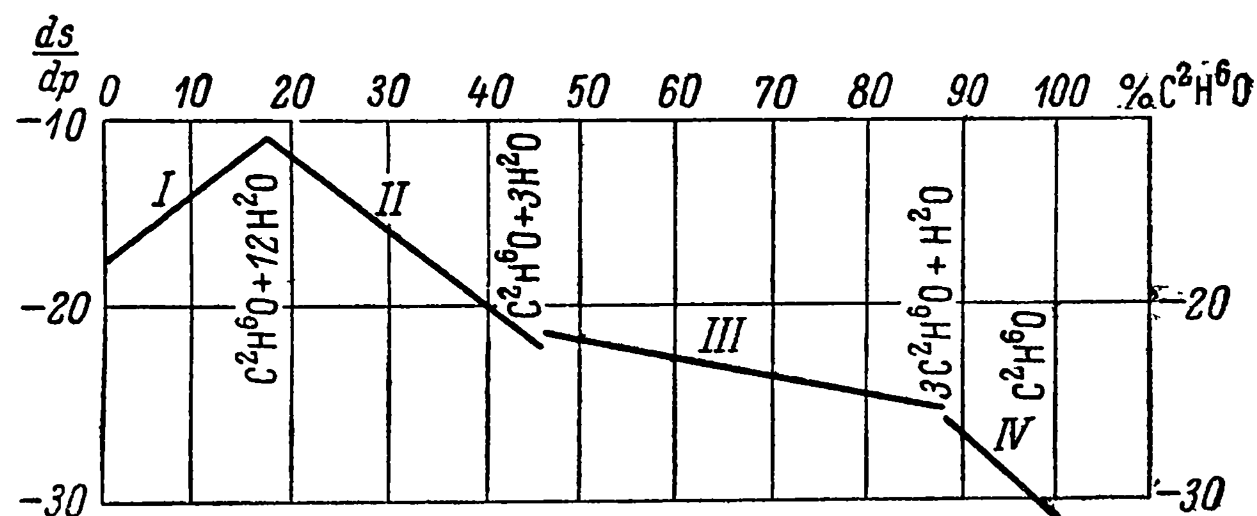
$$s = 9991.6 - 17.99p + 0.1958p^2 \quad \begin{matrix} 9991.6 \\ 9736.1 \end{matrix}; \qquad \text{(I)}$$

$$s = 9868.4 - 4.0975p - 0.1958p^2 \quad \begin{matrix} 9736.1 \\ 9265.6 \end{matrix}; \qquad \text{(II)}$$

$$s = 10166.6 - 17.545p - 0.0443p^2 \quad \begin{matrix} 9265.6 \\ 8267.4 \end{matrix}; \qquad \text{(III)}$$

$$s = 9074.9 - 8.192p - 0.1958p \quad \begin{matrix} 8267.4 \\ 7936.1 \end{matrix}. \qquad \text{(IV)}$$

При изменении температуры изменяются постоянные [в формулах] парабол, но для температур между —30 и +40, для кото-



рых имеются точные наблюдения, приложимость параболической формулы так же точна, как при 15°, а для этой температуры приведен пример в табл. III, охватывающей наибольший ряд данных. Разница между вычисленными и наблюденными величинами ни разу не превосходит возможной ошибки опыта, как показывает следующая табл. III.

Гипотеза, утверждающая прямолинейный характер производной $\frac{ds}{dp}$, таким образом, доказана не только для растворов сотни различных солей, но и для растворов H^2SO^4, NH^3 и HCl и других подобных веществ, и до сих пор мне не пришлось встретить ни одного раствора, представляющего исключение.

Таблица III

Проценты спирта	Опытные данные, уд. вес	Вычисленные величины, уд. вес
50	9179.0	9178.11
55	9067.4	9067.3
60	8953.8	8954.1
65	8838.6	8838.6
70	8719.5	8721.0
75	8601.4	8601.1
80	8479.8	8479.0
85	8354.8	8358.7

Ввиду того, что основой моей гипотезы является идея о диссоциации определенных соединений, существующих в растворе, я намерен детально исследовать растворы при низких температурах и надеюсь получить определенные соединения в твердом состоянии и объяснить соотношение твердых соединений, наблюденных мною в 1868 г. и после этого Гутри, который назвал их криогидратами. Пока я произвел несколько опытов в этом направлении с помощью г-на Тищенко. Например, мы получили определенное соединение $C^2H^6O + 12H^2O$ в твердом состоянии при — 17° и определенное соединение $C^2H^6O + 3H^2O$ в виде кристаллов при температуре, которая достигается при смешении твердой углекислоты и эфира.

Основные положения моих исследований, т. е., во-первых, прямолинейный характер $\frac{ds}{dp}$, а во-вторых, существование в растворах определенных соединений, я развил в монографии, в которой я стараюсь, насколько возможно, ясно отделить часть теории, не вызывающей сомнений, от гипотетической части, которая еще требует проверки и дополнений.

Я не считаю мои исследования окончательно завершенными, но решаюсь представить их научному обществу как этапы дороги, ведущей к выяснению теории растворения в свете учения Дальтона вместе с современными представлениями, принимающими во внимание диссоциацию и динамическое равновесие молекул, к которым я прилагаю термин «ассоциация».

ЗАМЕТКА О ДИССОЦИАЦИИ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Высокоинтересная статья Вант-Гоффа «Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué gaseux ou dissous» (1886) привлекла общее внимание к тем величинам i, которые по Вант-Гоффу, находятся одинаково хорошо как по осмотическим давлениям (Пфеффер) и изотоническим коэффициентам (де Фриз), так и по депрессии температуры замерзания (Благден-Рауль) и по упругостям паров разбавленных растворов. Немало интереса возбудило и то, что в гальванопроводности слабых растворов вслед за тем нашлось, благодаря трудам профессоров Аррениуса и Оствальда, новое средство определения той же величины i. Но когда Аррениус, Планк и Оствальд (1888) стали объяснять различия i от 1 (например, для NaCl, HCl, для CaN^2O^6, Na^2CO^3, и др. i близко к 2) для электролитов тем, что в растворах этих веществ признали их диссоциированными более или менее на отдельные ионы, тогда во мне, как, вероятно, и во многих других химиках, явился ряд сомнений, касающихся справедливости этой последней гипотезы, полагающей, 1) что растворы, проводящие ток, имеют иную конституцию, чем растворы, тока не проводящие, 2) что в первых из них величина i больше единицы потому, что частицы растворенного вещества уже диссоциированы на ионы, и 3) что в растворах непроводников нет этого распадения, а тогда $i = 1$. Такая гипотеза противоречит тому, что при растворении в обоих указанных случаях во множестве отношений происходят совершенно одинаковые явления, чего нельзя было бы ждать тогда, когда бы в одном случае была бы диссоциация, а в другом ее не было. Сомнения эти усилились,

когда выставленная гипотеза, после разъяснений, оказалась совершенно различною от весьма вероятных и достаточных представлений Клаузиуса и многих других о существовании некоторого обмена атомов между частицами растворенных веществ. Судя по многому другому, кроме электролиза, такой обмен атомов в однородных веществах должно признавать, а потому, обсуждая явления, в растворах происходящие, я давно пользовался такою гипотезою. Во мне тем сильнее возродился ряд сомнений относительно диссоциации электролитов, что долговременное изучение растворов привело меня к тому представлению, что в растворах находятся **всегда** диссоциированные системы, но не самих растворенных тел, а определенных жидких их гидратов, подобных расплавленным кристаллогидратам (например, $CaCl^2 6H^2O$) или таким нестойким соединениям, как гидраты Вроблевского, Розебума и др. Свое представление, основанное на изучении сведений об уд. весе растворов, я подробно развил в книге «Исследование водных растворов по их удельному весу» (1887).

Диссоциацию и обменное разложение частиц образовавшихся гидратов я признаю во всяком растворе и считаю, что в уд. весе нашел для этих понятий много индукций. И мне кажется, что такое представление о растворах может удовлетворить тем требованиям, которые заставляют Аррениуса, Планка и Оствальда признавать в слабых растворах диссоциацию электролитов на ионы. Хотя я не считаю настоятельно надобным особую гипотезу для объяснения различий величины i для различных веществ, но для доказательства возможности избегнуть предположения о разложении электролитов на ионы, рассмотрю один из способов определения i, именно способ, основанный на понижении (депрессии) температуры образования льда. Те же рассуждения относятся и к другим способам определения i.

Прежде всего должно показать, что молекулярное понижение dm (где d есть депрессия на 1 г вещества, которого молекулярный вес $= m$ и которое растворено в 100 г воды) для безводной соли будет **в слабых растворах** равно молекулярному по-

нижению для всякого гидрата той же соли. Примем, что гидрат содержит nH^2O, где n есть величина определенная и постоянная. Если депрессия для 1г безводной соли $= d$, то для 1г гидрата она (d_n) будет во столько раз меньше d, во сколько m меньше $m + 18$, если раствор взят слабый, т. е. $d_n = \frac{dm}{m + n18}$. Если же он крепкий, то на 1 г гидрата, взятого на 100 г воды, $d_n = \frac{dm}{m + n18} : \left(1 - \frac{0,18n}{m + 18n}\right)$. В слабых растворах знаменатель $1 - \frac{0.18n}{m + n \cdot 18}$ будет близок к единице [63], а потому для них $d_n = \frac{dm}{m + 18n}$, следовательно, молекулярная депрессия гидрата будет $\frac{dm}{m + 18n}(m + 18n)$ или dm, т. е. равна молекулярной депрессии гидрата безводной соли. Это простое положение достаточно для уяснения того, что я хочу сказать. Поэтому, предположим ли мы в растворе безводную соль (m) или гидрат ($m + 18n$), для обоих из них получим одно и то же i, так как оно равно молекулярной депрессии, деленной на 18.5, как показал Вант-Гофф на стр. 24 своего классического труда.

Для объяснения возьму пример. Для $MgSO^4$ (ibid., стр. 26) изотонические коэффициенты и молекулярная депрессия дают $i = 1.04$, отсюда $dm = 1.04 \cdot 18.5 = 19.24$, $d = 0 \cdot 160°$. По формуле $d_n = \frac{dm}{m + 18n}$; для водной серномагнезиальной соли $MgSO^47H^2O$ находим ($n = 7$) $d_n = 0.078$. Известно, что де Коппе и Рюдорф признали для этой соли депрессию пропорциональною содержанию (не безводной соли) гидрата $MgSO^47H^2O$ и для 1 г дали число 0.073 и 0.072. Отсюда для этого кристаллогидрата $MgSO^47H^2O$ величина $i = \frac{0.0725 \cdot 246}{18.5} = 0.96$. Если бы взять для депрессии 0.078, то, очевидно, i было бы $= 1.04$; разность впадает в пределы погрешностей. Следовательно, $i = 1$ как для слабых растворов $MgSO^4$, так и для таких же растворов $MgSO^47H^2O$. Очевидно, что величина i останется в пределе возможных погрешностей опыта такою же даже тогда, когда мы примем какой-либо воображаемый гидрат, например $MgSO^410H^2O$. Здесь величина i близка

или $= 1$. Спрашивается поэтому: что же осталось неразложенным — безводная ли соль или один из гидратов, если для всех их в слабых растворах $i = 1$ и если такое значение i показывает отсутствие диссоциации, и почему для электролита вышло на сей раз $i = 1$?

Отсюда видно, что значения i, определяемые в слабых растворах, относятся так же хорошо к гидратам, как к безводным веществам: и для тех, и для других сохраняют ту же величину; а потому ни определение осмотических давлений, ни изотонические коэффициенты, ни упругости паров слабых растворов, ни молекулярная депрессия, ни электролитические определения не указывают, относятся ли получаемые при их помощи i к безводным веществам или гидратам (или вообще соединениям с растворителем). Следовательно:

1) указанные методы, дающие величину i, ничего не могут сказать о степени гидратации растворенного в воде вещества;

2) они не могут противоречить гипотезе о существовании в водных растворах особых диссоциированных гидратов, хотя, быть может, вовсе не таких, какие существуют в твердом виде, как кристаллогидраты;

3) так как изучение уд. веса растворов, равно как и многих других их свойств, заставляет именно признавать в растворах существование диссоциированных гидратов, то если есть возможность и надобность объяснять переменность величины i при помощи диссоциации, то прежде чем признавать в растворе соли MX диссоциацию ее частицы на ионы $M + X$, следует, по духу всех сведений о растворах, искать для водных растворов солей MX воздействия с H^2O, дающего частицы $MOH + HX$, или же диссоциации гидратов $MX(n+1)H^2O$, на гидраты $MOHmH^2O + HX(n-m)H^2O$, или даже прямо гидратов $MXnH^2O$, на отдельные молекулы.

Допущение этих последних видов диссоциационных явлений в растворах составляет, конечно, гипотезу, но ее подтверждает масса фактических сведений, касающихся растворов, и она, вместе с гипотезою об обмене атомов между частицами, кажется

мне вполне достаточною для объяснения как тождества i, получаемого различными способами, так и его изменения с переходом от одного вещества к другому.

Таким образом, сохраняя все то, что приобретено в отношении к пониманию растворов, мне кажется, можно оставить в стороне гипотезу об особом виде диссоциации — на ионы, совершающейся с электролитами при образовании слабых растворов. Что же касается до различий, замечаемых в величине i (для сахара, ацетона и т. п. $i = 1$, для многих близко к 2, для $BaCl^2$ и т. п. около 2.5, для квасцов около 4.5 и т. д.), то прежде, чем идти далее Вант-Гоффа (l.c.), следует узнать с возможною точностию: 1) как изменяется i для различных концентраций, если будут выбраны тела, дающие различные i, и 2) остаются ли величины i далекими от целых чисел (например, равными 2.5, как для $CaCl^2$) или приближаются к ним при изменении концентрации и температуры [61].

ИЗ «ОСНОВ ХИМИИ»

Азотная кислота, кипящая при 86°, будучи смешана с водою в избытке, выделяет первоначально, при кипячении, почти чистую воду, но когда в остатке будет содержаться только 26% воды, тогда температура кипения жидкости поднимается до 123°, и перегоняется такая же смесь, какая остается в реторте. Состав такого раствора азотной кислоты, не изменяемого перегонкой, изменяется с давлением, под которым происходит перегонка [. . .] Из этого следует заключить, что здесь [. . .] существует возможность образования более постоянного соединения, растворяющегося только в воде, и, следовательно, здесь, как и в растворе газов, должно признавать разные степени прочности или напряжения силы, связывающей растворенное тело с водою [. . .] Только в этой различной степени прочности и должно видеть различия между растворами в собственном смысле и другими видами химического соединения [. . .] Растворы водные, равно как и всякие другие, представляют случай истинного химического соединения непрочного, или, правильнее сказать, мало прочного сравнительно с другими, более прочными случаями соединения. Прочные случаи соединения суть предельные случаи растворения; в них прочность образовавшегося сложного тела также не безгранична [. . .] но только она сравнительно больше, чем в случае растворения. Образование растворов представляет общий случай химического притяжения, когда количество одной составной части может быть увеличено по произволу и когда количество другой составной части может достигать только известного maximum, т. е. насыщения.

[...] При растворении существуют уже некоторые изменения в природе веществ, т. е. признаки образования химических соединений.

Основы химии. Изд. 1, 1869—1871, гл. IV;
Соч., т. 13. Изд. АН СССР, 1949, стр. 133.

* * *

Образование растворов может рассматриваться с двух сторон: с физической и химической, и в растворах виднее, чем в каких-либо других частях химии, что эти стороны естествознания сближены между собою теснейшим образом. С одной стороны, растворы составляют особый вид физико-механического проникновения разнородных тел и сопоставление частиц растворенного тела и растворителя, подобное тому сопоставлению, которое представляется в однородных телах [...] Проникновение растворенного тела в воду тогда уподобляется испарению и растворение — парообразованию [...]

В последние годы голландский ученый Вант-Гофф развил этот взгляд на растворы с большою подробностью, показав [...], что в разбавленных растворах осмотическое давление следует тем же законам, как в газах [...] Рассматриваемую, очень подробно ныне разрабатываемую сторону растворения можно назвать *физическою*. Другая сторона растворения есть чисто *химическая*, потому что растворение происходит не со всякою парою тел, требует между ними специального, особого притяжения или сродства [...] Считая растворение проявлением химических сил (и химической энергии), должно признать, что они развиты здесь в столь слабой мере, что определенные соединения (т. е. составленные по законам кратных отношений), образующиеся между водою и растворенным телом, диссоциируют даже при обыкновенной температуре, образуя гомогенную систему, т. е. такую, в которой как соединение, так и продукты, на которые оно распадается (вода и водное соединение), находятся

в жидком виде. Главная трудность понимания растворов зависит от того, что механической теории строения жидкостей поныне не существует в такой мере развития, какую имеет теория газов, растворы же суть жидкости. Представление о растворах как о жидких диссоциированных определенных химических соединениях опирается на то: 1) что существующие некоторые, несомненно, определенные твердые кристаллические соединения (например, $H^2SO^4H^2O$, или $NaCl10H^2O$, или $CaCl^26H^2O$ и т. п.) плавятся при некотором повышении температуры и тогда образуют настоящие растворы, 2) что сплавы металлов в жидком виде суть настоящие растворы, а при охлаждении они дают часто совершенно явственные определенные кристаллические соединения, которые познаются по свойствам сплавов, 3) что между растворителем и растворенным телом во множестве случаев образуются, несомненно, многие определенные соединения, чему примером служат соединения с кристаллизационною водою, 4) что физические свойства растворов, а особенно уд. вес их (свойство, очень точно наблюдаемое) изменяются с переменою состава именно так, как того требует образование между водою и растворенным в ней телом одного или нескольких определенных, но диссоциирующих соединений [...]

Разрабатывая преимущественно химическую сторону растворов, с своей стороны, я считаю необходимым согласовать обе стороны дела, что кажется мне тем более возможным, что физическая сторона ограничивается лишь одними слабыми растворами, а химическая занимается преимущественно крепкими растворами.

Основы химии. Изд. 5, 1889, гл. I;
Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 418.

Состояние растворов, в смысле кинетической гипотезы вещества (т. е. в предположении внутреннего движения частиц и атомов), можно представить в следующем виде. В однородной жидкости, например в воде H^2O, частицы ее находятся в некотором, хотя подвижном, но прочном равновесии. При растворении в ней

тела *A* его частицы образуют с несколькими частицами воды системы AnH^2O, столь непрочные, что они в среде частиц воды разлагаются и вновь происходят, так что А переходит от одних масс частиц воды к другим, и частица воды, бывшая в этот момент в согласном движении с А в виде системы AnH^2O, в следующий момент, быть может, уже успевает отделиться. Прибавка воды или частиц А может или только изменять количество свободных и входящих в системы AnH^2O частиц, или может вводить за собою условие для возможности сложения новых систем AmH^2O, где *m* больше или меньше *n*. Если в растворе будет отношение частиц именно такое, как в системе AnH^2O, то прибавка новых частиц воды или *A* должна влечь за собою образование новых частиц AnH^2O. Относительное количество, прочность и состав этих систем или определенных соединений должны изменяться от одних растворов к другим. Такое воззрение на растворы составилось у меня (1887; Пиккеринг впоследствии развивал подобное же воззрение) при ближайшем изучении изменения их уд. весов, чему посвящено мое сочинение, упомянутое в 50-м дополнении. Вещества *A*, растворы дающие, тем и отличаются, что могут давать такие нестойкие системы AnH^2O, но, кроме них, они могут давать и другие, гораздо более стойкие An_1H^2O. Так, маслородный газ C^2H^4, растворяясь в воде, вероятно, дает систему $C^2H^4nH^2O$, легко распадающуюся на C^2H^4 и H^2O, но он дает и систему спирта $C^2H^4H^2O$, или C^6H^6O, сравнительно прочную. Так, кислород может растворяться в воде и с нею соединяться, образуя перекись водорода. Скипидар $C^{10}H^{16}$ не растворяется в воде, но с нею соединяется в сравнительно прочный гидрат. Иными словами, химическое строение гидратов или определенных соединений, в растворах содержащихся, отличается не только своеобразными особенностями, но и разнообразием прочностей.

Принятое нами представление о растворах и других определенных соединениях исключает особо самостоятельное существование этих последних, считая их особым состоянием определенных соединений, чрез что получается то единство химических понятий, какого не может быть при допущении физико-механи-

ческого понятия о неопределенных соединениях. Постепенность перехода от типических растворов (газов в воде, слабых растворов солей) к определенным (но, однако, нестойким и жидким) соединениям, каковы соли и их кристаллогидраты в расплавленном виде, столь нечувствительна, что, отвергая принадлежность растворов к числу определенных, но диссоциированных соединений, мы рискуем отрицать определенность атомического состава таких веществ, как серная кислота или сплавленный кристаллогидрат. Повторяю, однако, что поныне еще нельзя считать теорию растворов стоящею прочно. Вышеизложенное мнение о них не более как гипотеза. Подводя растворы под дальтоновы понятия атомизма, я надеюсь, что мы достигаем не только до общего стройного химического учения, но и до того, что в вопросе о растворах являются новые поводы к исследованиям и наблюдениям, которые должны будут или подтвердить предполагаемое, или поставить на его место учение более полное или верное.

Основы химии. Изд. 8, 1906, доп. 86 стр. 423; Изд. 13, т. I, Гос. НТИ хим. лит., М.—Л., 1947, стр. 408.

ПРИЛОЖЕНИЯ



ПОСЛЕСЛОВИЕ

Ни один из естествоиспытателей, изучавших во второй половине XIX в. растворенное состояние веществ, не внес в науку более ценного вклада, чем Д. И. Менделеев, разрабатывая свое учение о растворах. Это учение отличается глубоким пониманием единства статики и динамики, единства физических и химических явлений при образовании растворов и при объяснении их свойств. В нем заложены основы метода физико-химического анализа и выдвинута новая идея использования дифференциальных величин для характеристики растворов.

Учение Д. И. Менделеева входит существенной составной частью в обширный круг современных работ, посвященных растворам; именно в наше время становится все более очевидной его оплодотворяющая роль.

К сожалению, обобщающие мысли Д. И. Менделеева о растворах не были объединены им в особую книгу: они разбросаны в виде отдельных параграфов, замечаний и примечаний во многих его сочинениях, более всего, конечно, в трудах по растворам. Причина этого разъяснена самим Д. И. Менделеевым: он считал, что обоснование учения о растворах требует дальнейших обширных опытов с помощью усовершенствований экспериментальной техники.

К теме растворов Д. И. Менделеев возвращался не раз, внося все новые опытные данные и производя новые расчеты в дополнение к главному своему труду «Исследование водных растворов по удельному весу». С этой целью он пользовался специально

переплетенным (с вклеенными в него пустыми страницами) экземпляром этого «Исследования».

Читать труды Д. И. Менделеева по растворам нелегко. В них главное место занимают подробнейшие описания опытов, способов расчетов, основанных на самых передовых для того времени методах математической обработки опытных материалов, а также критика и сопоставление численных данных различных авторов, отбор наиболее надежных величин.

Совершая свой грандиозный, кропотливый труд, автор не спешит с выводами и лишь шаг за шагом, в строгой последовательности приходит к обобщениям, составляющим в целом стройное менделеевское учение о растворах.

Этот замечательный труд вызывает восхищение читателя. Изучивший творения великого ученого будет с лихвой вознагражден за свои усилия.

Книга «Д. И. Менделеев. Растворы» имеет целью собрать воедино написанное Д. И. Менделеевым о растворах, показать его учение о растворах в развитии, представить широкому кругу химиков богатство его неумирающих идей.

В ней собраны все главнейшие труды Д. И. Менделеева по изучению растворов, они расположены в хронологической последовательности. В книгу включены полностью рассуждение «О соединении спирта с водою» (1865) и «Исследование водных растворов по удельному весу» (1887), а также отдельные журнальные статьи 1887—1889 гг. Кроме того, даны извлечения, относящиеся к учению о растворах, из «Основ химии», «Лекций по общей химии» (1880—1881 ?) и «Лекций теоретической химии» (1886—1887). Тексты и рисунки сверены с последними прижизненными изданиями, а также с материалами, имеющимися в Музее Д. И. Менделеева при Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова.

В примечаниях пояснены некоторые из численных расчетов Д. И. Менделеева и особенности применяемой им терминологии. В нескольких случаях даны справки об упоминаемых авторах. Кроме того, установлены связи между отдельными мыслями

Д. И. Менделеева, высказанными им в различные периоды его работы над учением о растворах.

В феврале 1899 г. Д. И. Менделеев составил «Список моих сочинений» и в нем дал характеристики своих трудов, сведения о времени их написания, издания и т. п. (Архив Д. И. Менделеева, т. I. Изд. Ленинградск. гос. унив., 1951). Цитаты из «Списка» далее приводятся со ссылкой: Архив Д. И. Менделеева, стр. ...

Русская транскрипция фамилий иностранных авторов дана в том виде, в каком ее наиболее часто применял Д. И. Менделеев, не всегда придерживавшийся в этом отношении единообразия. Обозначения мер и весов приводятся в современном написании. Названия журналов сокращены по системе «Журнала общей химии» АН СССР, наиболее близкой к системе «Журнала Русского физико-химического общества», в котором помещал свои статьи Д. И. Менделеев. Числа после названия журнала означают: том (курсивом), номер выпуска, страница, год. Во многих случаях в текстах трудов Д. И. Менделеева ссылки неполные, не указаны тома, выпуски, годы издания. Там, где это возможно, внесены соответствующие дополнения.

В нескольких местах текста вписаны в квадратных скобках явно пропущенные в подлиннике слова. Все сделанные нами исправления погрешностей вычислений, возможность которых предусматривал сам Менделеев (см. стр. 386 настоящего издания), оговорены в примечаниях.

Предварительное сличение текста работы «Исследование водных растворов по удельному весу» (Д. И. Менделеев. Избранные сочинения, т. 3. Госхимтехиздат, Л., 1934) с последним прижизненным изданием 1887 г. произвела З. Я. Рубашко. Сличение всех текстов последних прижизненных изданий трудов Д. И. Менделеева с архивными материалами, проверку ряда вычислений и составление примечаний выполнил А. А. Равдель. Помощь при отборе архивных материалов оказали Т. С. Кудрявцева и Р. Б. Добротин.

К. П. Мищенко

О РАБОТАХ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА В ОБЛАСТИ ИЗУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ

1

10 июля 1905 г., за полтора года до смерти, Менделеев сделал в своем дневнике такую запись: «Всего более четыре предмета составили мне имя: периодический закон, исследование упругости газов, понимание растворов как ассоциаций и основы химии» (Архив Д. И. Менделеева, стр. 34).

Работы Менделеева в области опытных исследований растворов и развитие «понимания» их природы занимают в его творческой жизни значительный период, с начала 60-х годов и до конца прошлого века. Проблемой растворов он продолжал интересоваться и позднее, внося изменения и дополнения в соответствующие главы «Основ химии». Из приведенной, не предназначавшейся для печати, дневниковой записи Менделеева видно, что он придавал этому циклу своих работ большое значение, ставя их в один ряд с таким открытием, нашедшим самое широкое признание в мировой науке, как периодический закон.

Огромную принципиальную роль работ Менделеева по изучению растворов можно правильно оценить только при их сопоставлении с развитием теории растворов в XIX в. и начале XX в. и при анализе их отражения в формировании наших взглядов на растворы.

Как правильно указывал П. Вальден, «нелегко выделить квинтэссенцию из многочисленных и обширных соображений Д. Мен-

делеева, вдобавок разбросанных в различных его трудах» (Walden, 1908б, стр. 4770).[1] К этому следует добавить, что отдельные взгляды самого Менделеева развивались и частично видоизменялись параллельно развитию его обобщающих химических идей, в частности представлений о химическом соединении.

Отмечая заслуги Менделеева перед наукой, многие авторы, главным образом в связи с памятными датами, подводили итоги его работ также и в области изучения растворов (Вальден, 1908а, 1908 б, 1919, 1921б; Tilden, 1909; Thorpe, 1923; Чугаев, 1924; Кистяковский, 1928; Горбачев, 1942; Штернина, 1944, 1949; Никольский, 1946; Бродский, 1947; Погодин, 1949; Усанович, 1950; Измайлов, 1952; Добротин, 1955; Сторонкин и Добротин, 1955; Фаерштейн, 1955). Особенно подробную их характеристику вскоре после смерти Менделеева сделал П. Вальден (1908а), а новый анализ дали в последние годы Э. Б. Штернина (1944, 1949), А. В. Сторонкин и Р. Б. Добротин (1955), и другие. В сумме эти авторы в общем правильно осветили своеобразное и выдающееся положение менделеевских работ в истории учения о растворенном состоянии. Однако нужны новые усилия для того, чтобы рассеять создавшуюся десятилетиями атмосферу несправедливого забвения заслуг Менделеева в этой области, выражавшуюся либо в замалчивании их в учебниках и монографиях, либо в кратких характеристиках, сводивших его взгляды к узкому представлению о существовании гидратов в водных растворах. Последнему способствовало укоренившееся в литературе определение «гидратная теория Менделеева».

К сожалению, современные авторы крайне редко устанавливают преемственную связь и еще реже обращаются к трудам основоположника принимаемого сейчас всеми учения о растворах, хотя основные теоретические построения последних десятилетий либо непосредственно развивают учение Менделеева о растворах, либо находятся в русле заложенных им представлений, а ряд вновь открытых опытных фактов подтверждает не только его основные

[1] См. список литературы в конце статьи (стр. 1137).

обобщения, но и ряд его гениальных догадок. Можно сказать, что капитальные работы Менделеева по изучению растворов многие уважают, превозносят, но мало пользуются обильным источником мыслей, рассуждений, предположений и перспективных указаний, какой они собой представляют. Это тем более обидно, что основы, заложенные Менделеевым в учении о растворах, являются плодом опирающихся на опытные факты размышлений пусть стихийного, но последовательного материалиста-диалектика. В этом заключается их неумирающая творческая свежесть. Это не историческая музейная ценность, а руководство к действию.

2

Обрисуем в общих чертах развитие представлений о растворенном состоянии вещества в середине XIX в. Борьба Менделеева за утверждение взгляда на растворы иногда упрощенно сводилась к противопоставлению им «химической» точки зрения чисто «физическому» пониманию процесса растворения и природы раствора. Создавалось ложное впечатление, будто Менделеев один защищал мысль о необходимости химического взаимодействия для образования раствора, а большинство его предшественников и современников отрицали это.

Такая картина не отвечает действительности. Если период 1820—1840 гг. можно характеризовать как время обильного накопления фактов, способствовавших развитию «физического» (т. е. в тогдашнем понимании этого термина — чисто «механического») взгляда на растворы, то время с 1840 по 1887 г. можно назвать периодом «гегемонии химической теории растворов» (Вальден, 1921б, стр. 150). В эти годы, за редкими исключениями, все исследователи в той или иной мере признают обязательность химического взаимодействия между растворителем и растворяемым веществом. Более того, мысль о неопределенном, но обязательном действии какого-то «химического сродства» в процессе растворения красной нитью проходит через все основные рассуждения ученых в течение почти двух столетий. Однако расплывчатость

этого понятия, невозможность придать ему количественный характер и расшифровать природу сил взаимодействия между частицами приводит к односторонности выдвигаемых точек зрения, а иногда по существу к чисто терминологическим спорам.

Сами понятия о «физических» и «химических» явлениях диалектически изменяются в процессе накопления фактов и обобщений. При этом большинство представителей точных наук обнаруживает неспособность к диалектико-материалистическому анализу, легко скатываясь на механистические позиции. Даже наиболее выдающиеся современники Менделеева, обычно упоминаемые как авторы чисто «физических» (скорее «физико-механических») теорий, греческий физик Доссиос и русский химик В. А. Алексеев, говорят: первый — о борьбе между «живой силой» (т. е. термическим движением) молекул, притяжением молекул A и B друг к другу и каждого из видов молекул между собой, а второй — о необходимости взаимодействия частиц, сводя его, однако, к единой силе всемирного тяготения, в зависимости от расстояния проявляющейся по различным законам (притяжение на расстоянии, молекулярное действие, химическое взаимодействие).

В «Диалектике природы» в 70-х годах XIX в. Ф. Энгельс с поразительной ясностью установил и охарактеризовал ту методологическую путаницу, какую вносили в свои обобщения, а отсюда в классификацию наук и в терминологию, многие представители точных наук. «Называя физику механикой молекул, химию — физикой атомов и далее биологию — химией белков, я желаю этим выразить переход одной из этих наук в другую, — следовательно, как существующую между ними связь, непрерывность, так и различие, дискретность обеих. Идти дальше этого, называть химию тоже своего рода механикой, представляется мне недопустимым». И далее: «Движение — это не только перемена места; в надмеханических областях оно является также и изменением качества».[1]

---

[1] Ф. Энгельс. Диалектика природы. Госполитиздат, 1948, стр. 202—203. (Разрядка моя.).

Безусловно, никто из химиков и физиков второй половины прошлого века не ощущал этой «непрерывности» и в то же время «связи» между физикой и химией с такой ясностью, как Менделеев. Здесь уместно привести отрывок из его положительного отклика на работы Вант-Гоффа, как казалось тогда многим, противоречившие основным идеям менделеевского учения о растворах:

«Рассматриваемую . . . сторону растворения можно назвать физическою. Другая сторона растворения есть чисто химическая, потому что растворение происходит не со всякой парой тел, требует между ними специального особого притяжения или сродства . . .

«Две указанные стороны растворения и гипотезы, до сих пор приложенные к рассмотрению растворов, хотя имеют отчасти различные исходные точки, но, без всякого сомнения, со временем, по всей вероятности, приведут к общей теории, потому что одни общие законы управляют как физическими, так и химическими явлениями, ибо лишь от свойств и движения атомов, определяющих химические взаимодействия, зависят свойства и движения частиц, составленных из атомов и определяющих физические соотношения . . .

«Разрабатывая преимущественно химическую сторону растворов, со своей стороны я считаю необходимым согласовать обе стороны дела, что кажется мне ныне тем более возможным, что физическая сторона ограничивается лишь одними слабыми растворами, а химическая занимается преимущественно крепкими растворами».[1]

Эти замечательные слова Менделеева не вызывают никаких возражений ни с методологической стороны, ни с точки зрения современного нам состояния учения о растворах.

Ко времени, когда Менделеев начинал свои работы по растворам, обязательность «химического взаимодействия» в процессе растворения признавалась в различной форме почти всеми исследователями. Высказанные еще в 1732 г. Боергавом (Boerhave) в его «Elementa Chimiae» мысли находят широкое сочувствие и разви-

---

[1] Д. И. Менделеев. Основы химии, т. 1. Изд. 13, Гос. НТИ хим. лит., М.—Л., 1947, стр. 384—386.

ваются как в XVIII в., так и в XIX в. Боергав пишет, что «все химические растворы суть следствие особого притяжения и отталкивания, которые существуют между частицами растворителя и растворенного тела ...» (цит. по Вальдену, 1908а), что изменения, вызываемые растворителем при растворении тел, «вероятно, происходят от тесного соединения между мельчайшими частицами растворителя и растворенного тела». В работах Гитона де Морво 1756 г., Т. Бергмана 1786 г., Б. Рихтера 1794 г., Бертолле 1803 г., Гей-Люссака 1808 г. развитие учения о «химическом сродстве» идет параллельно с углублением понимания процесса растворения и природы раствора как следствия этого сродства. Бертолле, родоначальник учения о химическом равновесии, последовательно рассматривает раствор как химическое соединение, полагая, что так называемые определенные соединения, равно как и сплавы, стекла, растворы, — только различные типы химических соединений. Эту точку зрения позднее разделяют многие, например Грем, Г. Гесс, Гмелин, Копп. В 1860—1863 гг. Копп полагает, что раствор соли есть соединение по изменяющимся пропорциям и что можно рассматривать концентрированный водный раствор как непрочное химическое соединение воды с твердым веществом. При этом, однако, он и большинство других химиков непоследовательно представляют себе разбавленные растворы как смеси воды с концентрированными растворами, игнорируя неизбежную необходимость взаимодействия образовавшихся новых соединений с остальными частицами растворителя и оставаясь, таким образом, частично на «механической» точке зрения. Как мы увидим ниже, в этом заключается одно из существенных отличий учения Менделеева о растворах от теорий его предшественников и современников. Не избежав в этом отношении в процессе развития своих взглядов некоторых противоречий, он приходит к утверждению необходимости наличия взаимодействия всех частиц, образующих раствор, для возникновения такой однородной системы.

Вторым характерным отличием большинства предшествовавших работам Менделеева теоретических попыток осмыслить процесс

растворения и природу раствора является их статичность. Если не считать работ Сен-Клер-Девилля и Клаузиуса, то, признавая образование «соединений» различной прочности при растворении, авторы теорий оставляют в стороне динамику явлений, динамические равновесия процессов диссоциации, обмен частицами между компонентами раствора.

Характерной чертой доменделеевского периода развития понимания растворов является, кроме того, отсутствие систематического изучения свойств растворов. Со времени составления М. В. Ломоносовым в 1754 г. его изумительного по полноте и последовательности плана изучения растворов, к сожалению не нашедшего своего исполнителя, к 60-м годам XIX в. накапливается большой, но в значительной степени разрозненный опытный материал, характеризующий отдельные свойства, но недостаточный для обобщений. Возникает необходимость избрания определенных, характерных свойств и их систематического опытного изучения, а также нахождения для обработки экспериментальных данных новых теоретических приемов, пригодных для количественных выводов и обобщений. Работы Менделеева по изучению удельного веса растворов и введение им метода использования дифференциальных величин для характеристики изменений, происходящих в наблюдаемой системе, впервые открывают новые пути в этом направлении, закладывая основы физико-химического анализа. Позднее, исследования Вант-Гоффа и Аррениуса, Д. П. Коновалова, М. С. Вревского и И. А. Каблукова позволяют применить к описанию свойств растворов термодинамический анализ, а в дальнейшем сочетать его с постепенным углублением в изучение самой природы взаимодействий при растворении и структуры растворов.

3

Перейдем теперь к сжатому изложению плана работ Менделеева, достигнутых им результатов и основных положений его учения о растворах.

В цикле работ, посвященных познанию растворов, выпукло проявляются те же черты Менделеева, ученого и мыслителя, какие

характерны для всего комплекса его научных трудов. П. И. Вальден справедливо называет Менделеева Ломоносовым XIX в., считая, что оба эти гиганта, «являясь национальными учеными, представляют собою наивысшее воплощение национального творческого гения; следовательно, оба они отражают в своих научных произведениях и в своем мышлении все особенности русского народного гения, всю его смелость, самобытность и мощь» (Вальден, 1919, стр. 65).

Длившееся почти пятьдесят лет изучение Менделеевым растворов тесно связано с развитием основных его теоретических идей — учения о химическом соединении, понимания природы жидкостей, сопоставления жидкого и газообразного состояний. Изумительная способность к обобщениям и систематизации фактов сочетается в его трудах с исключительной осторожностью окончательных выводов, со стремлением избегать преждевременных, застывших формулировок. В этом сказывается диалектичность мышления Менделеева, проявляющаяся в самых методах его работы и во многих его высказываниях. В «Лекциях теоретической химии» он говорит: «... открытие закона есть приближение к нему», а во введении к «Исследованию растворов по удельному весу» он пишет, что путь развития естествознания таков, что оно «вероятное пытает следствиями и только после многообразной проверки признает сперва достоверным и лишь потом несомненным, уверенность в котором простирается до всех отдельных следствий и до применения к другим областям» (см. стр. 395 настоящего издания).

Характерно, что в 1906 г., на склоне жизни, заложив прочные основы учения о растворах и зная уже работы Вант-Гоффа и Аррениуса, Менделеев пишет в «Основах химии»: «Повторяю, однако, что поныне еще нельзя считать теорию растворов стоящей прочно».[1]

Мощь теоретической мысли сочетается в Менделееве с исключительной способностью к кропотливой, щепетильной экспериментальной работе. Его труды по изучению растворов и сейчас мо-

[1] Основы химии. Изд. 8, 1906, стр, 442.

гут служить образцовым руководством к постановке и проведению опытных исследований.

Наконец, исследования Менделеева почти всегда в той или иной мере продиктованы требованиями практики, а выводы обогащают ее. Изучение жидкостей и газов было связано с проблемой воздухоплавания, и в 1880 г. Менделеев опубликовал труд «О сопротивлении жидкостей и воздухоплавании», а изучение растворов, как и выбор основных объектов исследования (вода—серная кислота и спирт—вода), в значительной мере определялись запросами промышленности и необходимостью поставить на должную высоту спиртометрию. Он стремился, накапливая и обрабатывая опытные данные, «привести их на службу человеческой потребности в деле лабораторной и заводской деятельности» (стр. 402 настоящего издания).

Основные идеи учения Менделеева о растворах сложились уже в первом его капитальном труде «О соединении спирта с водою», т. е. в 1865 г. Однако только в 1883 г. после некоторого отхода от изучения растворов во время становления периодического закона, выкристаллизовывается поистине грандиозная программа изучения растворенного состояния, четко намеченная в «Исследовании растворов по удельному весу». Эта программа, естественно, выполнена самим Менделеевым только частично — для ее осуществления мало и нескольких человеческих жизней.

Но, преемственно связываясь с планом М. В. Ломоносова, она может рассматриваться как завещание потомкам, настолько целеустремленны, правильны и широки ее рамки.

Менделеев выбрал в качестве своей непосредственной цели «уяснение природы растворов при помощи достоверных сведений об удельном весе растворов» (стр. 392 настоящего издания). Выбор его диктовался тем, что еще ни одно свойство не было изучено для такого большого числа объектов и с такой степенью точности, как плотности. При этом он справедливо полагал, что параллельно с развитием техники измерений других свойств будут совершенствоваться и методы измерения удельных весов. Обширность имевшегося уже литературного материала, позволявшего путем

кропотливого расчета только для бинарных систем охарактеризовать зависимость удельных весов растворов 233 химических индивидуумов от концентрации и температуры, а также трудоемкость собственных измерений, заставили Менделеева ограничить свой личный план одним свойством, только двухкомпонентными растворами и, во многих случаях, сравнительно узким интервалом температур. Однако он вполне понимал недостаточность такого подхода, когда писал: «Для меня не подлежит ни малейшему сомнению, что изучение растворов должно, во-первых, связать разнообразнейшие физические и химические свойства веществ в такой общей связи, какую мы видим давно, но какую в растворах удобно уловить; во-вторых, что лишь с изучением многих свойств растворов можно будет сделать уверенное суждение об их химическом строении» (стр. 564 настоящего издания; разрядка моя).

Во многих своих трудах он указывает на необходимость наблюдения диффузии, «насыщения» (растворимости), «гальванопроводности», давления паров, показателей преломления, вращательной способности, теплот образования и других свойств растворов. В отличие от большинства современников он подчеркивал необходимость охвата всего диапазона концентраций и возможно широкого интервала температур, предсказывая весьма интересные результаты в области низких температур, когда экзотермически возникающие при растворении продукты взаимодействия компонентов раствора должны быть особенно прочными и равновесие сдвинуто в их пользу. Ограничиваясь двухкомпонентными растворами, Менделеев направляет внимание исследователей и на более сложные системы: «Однако, я вижу ясно, что многие вопросы о растворах решаются проще всего и явственнее изучением именно таких сложных растворов» (стр. 403 настоящего издания).

Им подчеркивается также и необходимость изучения неводных систем. Таким образом, в трудах Менделеева, действительно, сформулирована на многие десятилетия вперед программа изучения растворенного состояния, в известной степени осуществлявшаяся в последующие годы Д. Коноваловым, И. Шредером, Е. Бироном,

В. Тимофеевым, Ф. Флавицким, М. Вревским, Пикерингом, Джонсом и современными исследователями.

Свою часть опытной программы Д. И. Менделеев выполнил с образцовой тщательностью, обращая необычное для его времени внимание на получение особо чистых объектов исследования, на усовершенствование методов измерений, учет погрешностей, критический отбор литературных данных по удельным весам. Последние приводились им к взвешиванию в пустоте и к температуре наибольшей плотности воды. Ряд чужих измерений был подвергнут ревизии, заполнялись пробелы. Сличение данных производилось при строго одинаковых составах растворов. Эти традиции нашли отражение в большинстве последующих отечественных работ по изучению растворов.

Попытаемся охарактеризовать главнейшие положения Менделеева в той форме, в какой они легли в основу дальнейшей разработки представлений о растворах. Прежде всего следует разделить представления Менделеева о растворах и предложенные им теоретические и опытные методы обоснования этих представлений. Первые были признаны многими из его современников и полностью отвечают нынешним взглядам на растворы. Вторые вызывали много, часто основательных, возражений еще при жизни автора.

«В моем уме,— пишет Менделеев,— растворы не выделяются в область, чуждую атомических представлений, они входят вместе с обычными определенными соединениями в круг тех понятий, которые господствуют ныне в учении о влиянии масс, о диссоциации и о газах, и в то же время растворы представляют для меня самый общий случай химического взаимодействия, определяемого сравнительно слабыми сродствами, а потому представляют собой плодовитейшее поле для дальнейшего успеха химических учений и достойны внимательнейшей разработки частностей» (стр. 700 настоящего издания).

«Растворы представляют жидкие диссоционные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных, нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по при-

роде составляющих начал. Сложное тело при температурах ниже начала диссоциации остается химически неизменным, но при температурах высших, т. е. при температурах диссоциации, сложное тело не только распадается на свои составные начала, но и образуется из них. Это значит, что тогда между числом частиц свободных и частиц, согласно движущихся или соединенных, наступает подвижное равновесие. Его надо представить изменяющимся с температурою и относительною массою так, что при повышении температуры число свободных частиц составных начал увеличивается, а при понижении уменьшается до того, что при низшем пределе диссоциации все могущие соединяться частицы образуют сложное тело. При данной же температуре, если она выше диссоциационной — начальной, некоторое число частиц сложного тела будет разложено, другая часть останется в соединении. Получится значит ассоциация различных частиц: *AB*, *A* и *B*. Если изойдем из *A* и *B* или из *AB*,— относительное количество частиц *AB* и *A* и *B* будет то же. Но оно может изменяться, если, взяв большее число *A*, не увеличим *B*, потому что прибавленные частицы *A*, не находящие соответственной массы частиц *B*, будут изменять запас живой силы, частоту сближения с *B* и, следовательно, относительное количество *AB*, т. е. не разложенных или согласно движущихся частиц сложного тела *AB*. Таким и представляется мне раствор. В нем ассоциированы частицы растворителя и его непрочного, диссоциированного соединения с растворенным телом, а потому — и частицы этого последнего. При обыкновенной температуре эти соединения происходят, при ней и разрушаются. Частицы растворителя, в этот момент находящиеся в соединении, в следующий момент могут сделаться свободными, чтобы опять вступить в согласное движение с частицами растворенного» (стр. 384 настоящего издания; разрядка моя).

«Если прибавить к этому (т. е. к образованию соединений,— *К. М.*) еще частую возможность иного, кроме прямого присоединения, химического взаимодействия растворителя на растворенное тело, например двойного разложения соли с водою (ныне

сомнению не подлежащего), то станет понятным, что в среде раствора должна быть *ассоциация* разнородных частиц, друг с другом химически изменяющихся,[1] сочетающихся и распадающихся, то образующих системы, согласно движущиеся, как солнце со своими планетами и спутниками, то выделяющиеся из сферы притяжения и движущиеся, как кометообразные единицы между систем, на них падающие и от них опять выскользающие» (стр. 699 настоящего издания).

«Если... частицы, раствор дающие, например SO^3 и H^2O, способны давать много разных соединений, тогда сложность явлений растворения станет совершенно понятной и будет ясно, что напрасно искать простоты, проходящей чрез всю шкалу растворения. Между данными пределами свойства раствора могут выражаться весьма простою функциею от процентного содержания, но, так как в других пределах будет функция иною, потому что преобладающие внутри раствора процессы и частицы будут иными, то напрасно будет искать функцию, выражающую всю сумму наблюдаемого» (стр. 700 настоящего издания; разрядка моя).

Приведенная цепь формулировок Менделеева ясно показывает, насколько широко и близко к современному его представление о растворах и как узко и неточно традиционное название его учения «гидратной теорией растворов».

Термин «гидрат» ввел в науку еще в 1800 г. Пру (Prout, 1800) для названия синего вещества, осажденного им щелочью из водного раствора медных солей. Позднее так обозначались определенные соединения с водой, которые, как уже указывалось выше, обычно рассматривались как статические образования, механически смешанные с остальным растворителем. Точка зрения Менделеева противоположна. Критикуя статическую и в значительной степени механическую позицию Бертло, принимавшего существование определенных гидратов в растворах и их диссоциацию, Менделеев пишет: «...достаточно цитировать слова Бертло

[1] Такое представление о растворах сообщено было мною в Р[усском] физико-хим. обществе (ЖРФХО, *18*, 64, 1886, а также Ber., 389, 1886). *Примеч. Д. И. Менделеева.*

(Mécanique chimique, t. II, стр. 161): «Chaque dissolution est réellement formée par le mélange d'une partie du dissolvant libre avec une partie du corps dissous, combinée au dissolvant suivant la loi des proportions définies».[1] Надо только продолжать рассуждение в ту же сторону, в которую уже пошли, чтобы дойти до того, что вся вода (разрядка моя, — *К. М.*) раствора соединена с растворенным телом . . . Мое мнение . . . состоит в том, что в растворах должно признать подвижное равновесие составных его начал, а потому я никак не могу, например, допустить мысль о том, что во всяких растворах соляной кислоты в воде содержится некоторое одно ее определенное соединение $HCl\,nH^2O$, механически смешанное с водою. Это механическое смешение данного $HCl\,nH^2O$ с водой само есть раствор этого тела в воде, и дело понимания растворов не подвигается вперед, если мы растворение HCl переводим только на растворение определенного соединения $HCl\,nH^2O$. Мой взгляд на растворы динамический, и я не согласен с господствующим статическим воззрением» (стр. 425 настоящего издания).

Это с наибольшей четкостью передает диаметральную противоположность взглядов Менделеева господствовавшей точке зрения. Пользуясь терминами «гидрат», «химическое взаимодействие», «сродство», Менделеев понимает их исключительно широко, подчиняя их основной идее — неизбежной необходимости динамического взаимодействия частиц, образующих раствор, и заново образовавшихся при растворении: без этого само образование однородной системы раствора не возможно.

Он четко указывает, что «. . . в растворах действующая сила, связь производящая, бывает различного напряжения» (стр. 425 настоящего издания).

Эта мысль проходит через все труды Менделеева. Во втором издании «Основ химии» он пишет: «. . . только в этой различной

[1] «Всякое растворение в действительности происходит за счет смешения части свободного растворителя с частью растворяющихся тел, соединяющихся с растворителем по закону кратных отношений» (Berthelot, 1879).

степени прочности и должно видеть различия между растворами в собственном смысле и другими видами химических соединений».[1]

Эти же мысли, заключенные в избранных нами отрывках, сопровождаемые примерами и аргументацией, неоднократно повторяются и развиваются Менделеевым в различных местах в его работах по растворам, в «Основах химии» и в записях его лекций, включенных в данный том (стр. 215 и сл.).

Основные положения учения Менделеева о растворах можно кратко охарактеризовать, одновременно связывая их с современными нам понятиями и терминами, следующими словами:

1. Возникновение и существование раствора невозможно без взаимодействия между всеми частицами, как его образующими, так и являющимися результатом сопровождающих растворение химических процессов. При этом Менделеев вкладывает в понятия «сродство» и «химическое взаимодействие» предельно широкое содержание, вполне оправданное современными нам представлениями. Говоря: «. . . в растворах действующая сила, связь производящая, бывает различного напряжения»; указывая, что «определенные химические соединения составляют только частный случай неопределенных химических соединений» (стр. 11 настоящего издания); неоднократно подчеркивая, что определенные химические соединения в растворах только более прочны, чем все прочие, и «только в этой различной степени прочности и должно видеть различия между растворами в собственном смысле и другими видами химических соединений»,[1] — он как бы предугадывает те многообразные типы взаимодействия, какие нам известны сейчас — от прочных ковалентных связей, через различные формы поляризационных взаимовлияний до сравнительно малых дисперсионных сил, делающих возможным образование многокомпонентных растворов неполярных веществ, например жидких инертных газов, углеводородов и др. С современной точки зрения и процесс, например, конденсации любого чистого газа,

---

[1] Основы химии. Изд. 2, СПб., 1872—1873, стр. 159.

состоящего из однородных частиц, можно рассматривать как «химическую реакцию» образования жидкого «раствора» под влиянием сил взаимодействия между этими частицами. Нам кажется, что такой подход отвечает духу учения Менделеева. В понятие «раствор» он вкладывает очень широкое содержание, охватывая им также и жидкие металлические сплавы, стекла и т. д.[1]

В полном соответствии с современными нам взглядами Менделеев допускает возможность всех видов химического взаимодействия при растворении, в том числе образование более или менее устойчивых соединений, реакций замещения или двойного разложения, реакций разложения под влиянием растворителя и др.

2. Раствор является динамической системой, в которой в различной степени диссоциирующие при данной температуре более или менее прочные соединения находятся в подвижном равновесии со своими продуктами диссоциации в соответствии с законом действия масс. При этом в разных зонах концентраций одной и той же системы могут доминировать различные равновесия, что приводит к невозможности описать всю область концентраций системы одной функциональной зависимостью (см. стр. 700 настоящего издания).

Говоря о возможности существования соединений между H_2O и SO_3, Менделеев указывает, что если эти соединения могут существовать самостоятельно, «то нет никакого основания, мне кажется, думать, что в подвижной и равновесной системе они не образовались и не существовали бы при этом единовременно и зависимо друг от друга...; частицы, в эти условия поставленные, будут в постоянном друг с другом обмене» (стр. 695 настоящего издания; разрядка моя).

В этом — вторая характерная черта учения Менделеева о растворах, нашедшая полное подтверждение в последующем. Достаточно вспомнить о хорошо изученной в наше время системе HNO_3—H_2O, чтобы убедиться в торжестве идей Менделеева.

[1] Основы химии. Изд. 8, СПб., 1906, стр. 425 и сл.

Тщательные оптические, криометрические, термохимические и электрохимические исследования указанной системы приводят к выводу о глубоких различиях в природе этих растворов в различных зонах концентраций. При избытке воды — перед нами типичный раствор электролита с уменьшающейся с ростом концентрации степенью диссоциации на гидратированные ионы H_3O^+ и NO_3^-. В области средних концентраций господствует равновесие $HNO_3 + H_2O \rightleftarrows HNO_3H_2O$, на которое накладывается при еще более высоких концентрациях кислоты равновесие $HNO_3H_2O + HNO_3 \leftrightarrows (HNO_3)_2H_2O$. Наконец, в зоне от 94 до 100 мол.% кислоты доминирует равновесие $2HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$, причем здесь ионы NO_2^+ и NO_3^- сольватированы молекулами азотной кислоты. В чистой азотной кислоте растворяется N_2O_5, по-видимому, образуя сольватированные ионы $NO_2^+ + NO_3^-$. Здесь уместно вспомнить следующие слова Менделеева: «Растворы разбиты, расчленены определенными соединениями, если среди растворов они находятся. Но как пятихлористый фосфор, сам превращаясь в пар, разлагается, а в известной пропорции, не изменяя своих частиц, может оставаться в среде продукта своего разложения PCl_3, так могут быть случаи образования в среде растворов таких частиц, которые к самостоятельному существованию вовсе не способны» (стр. 700 настоящего издания).

Представление Менделеева о «постоянном друг с другом обмене» между частицами раствора также нашло многочисленные подтверждения. Достаточно вспомнить о безусловном обмене молекулами воды между гидратными оболочками ионов и не входящей в эти оболочки водой, обмене более или менее интенсивном в зависимости от энергии гидратации; или о протонном обмене при образовании ионов оксониевого типа; или, в случае комплексных соединений, об обмене между ионами-аддендами и такими же ионами, находящимися в сольватированном состоянии в растворе. Частота этих обменов зависит от «времени контакта» с соответствующей частицей, а это время — от энергии взаимодействия.

Вполне оправдано с точки зрения новых данных и убеждение Менделеева в применимости закона действия масс к взаимодействиям в растворе. Он пишет: «Так как при действии химических сил частичные веса действующих веществ играют главную роль, то за самое рациональное выражение состава растворов должно считать представление их состава химическими формулами или частичными количествами действующих веществ.

«Главная выгода такого обозначения состоит в том, что оно явно указывает на природу сил, при растворении действующих» (стр. 461 настоящего издания).

Вопрос о принципиальной применимости закона действия масс к любому взаимодействию в растворе в настоящее время, по нашему мнению, решается положительно на следующих основаниях: этот закон есть прямое следствие второго начала термодинамики. Из уравнения изотермы реакции ($\Delta Z^{\circ} = -RT \ln K_a$) следует, что константа равновесия является выражением изменения изобарного потенциала данного процесса. Поэтому нет никаких оснований к тому, чтобы закон действия масс в принципе не был применим к любому процессу взаимодействия, сопровождающемуся заметным изменением изобарного потенциала. В случае «сильных» и «слабых» взаимодействий различие будет количественное, а не качественное. Затруднения возникают только в связи с невозможностью в ряде случаев определить значение константы вследствие незнания природы частиц и их активностей в растворе. Это ясно понимал Менделеев, когда писал: «Основное теоретическое затруднение при рассмотрении растворов состоит, по моему мнению, в том именно, что понятие о весе частиц твердых и жидких тел в настоящее время не выработано, основано преимущественно лишь на знании парообразной частицы, а растворы именно не парообразные тела, а жидкости» (стр. 463 настоящего издания).

Несмотря на значительные успехи в области изучения кристаллического и жидкого состояний вещества, и сейчас, в особенности в отношении жидкостей, основными остались указанные Менделеевым трудности. Однако это не меняет принципиальной

постановки вопроса. Менделеев, естественно, не мог пользоваться методами современной химической термодинамики и решать с ее помощью количественные задачи, но, несомненно, внутреннюю сущность химического равновесия он понимал глубоко и правильно. Это видно из многочисленных высказываний, разбросанных в его работах. Например, он пишет: «...изменение в подвижном равновесии может совершиться... чаще всего от перемены температуры... В этом причина и диссоциации... А потому химические изменения... зависят на столько же от природы атомов, на сколько и от температуры» (стр. 383 настоящего издания).

Таковы основные положения последовательного и стройного учения Менделеева о растворах, как мы видим, значительно опередившего существовавшие в его время частные обобщения и теории современников и легшего в основу дальнейших успехов в этой области.

4

Предложенные Менделеевым опытные и теоретические методы обоснования его представлений о растворах вызывали наиболее резкие возражения ряда современников и отчасти привели к тому, что его учение о растворах многими было понято неправильно и сужено до рамок «гидратной теории растворов», толкуемой односторонне, а иногда и тенденциозно.

Подробный анализ последовательного развития теоретических методов Менделеева, примененных им для обработки опытных данных по растворам, проведен в статье А. В. Сторонкина и Р. Б. Добротина (1955). Мы остановимся здесь только на основных положениях, характеризуя их в том виде, в каком они сформировались в трудах Менделеева к 1883—1887 гг. — годам интенсивной работы над классическим произведением «Исследование водных растворов по удельному весу».

В этот период Менделеев отказывается от интересных, но преждевременных попыток найти связь между свойствами растворов и природой растворенных веществ в свете периодического за-

кона. Характер взаимовлияний компонентов растворов настолько сложен, что в этом направлении и в наши дни сделано еще далеко не достаточно. Прекращаются и начатые в тот же период сопоставления температурных коэффициентов расширения водных растворов, начатые, как полагают А. В. Сторонкин и Р. Б. Добротин, с целью дать экспериментальное обоснование подвижности химических равновесий в растворах. Менделеев пишет: «...задачу эту я счел надобным оставить не только ввиду недостатка точных данных для широких пределов температур, но особенно потому, что главный интерес исследования — отношение между составом и уд. весом растворов — поглотил все мое внимание» (стр. 387 настоящего издания; разрядка моя).

Итак, отыскание связи между составом растворов и их плотностью и толкование особенностей этой связи становятся центральным опытным и теоретическим методами, примененными Менделеевым для обоснования его взглядов на растворы. Этот выбор определил как сильные, так и слабые стороны аргументации автора.

Исключительная способность к обобщениям привела Менделеева к двум важнейшим выводам, вытекавшим из обширного, накопленного и обработанного им материала по связи между составом и свойствами растворов. Он говорит: «Во-первых, я заметил „особые точки", выделяющиеся при изучении других свойств — как в изменении расширения, так и в изменении плотностей, и они оказались столь близкими к определенным соединениям, что невольно требовалась гипотеза, столь часто, однако, отвергавшаяся, — о совпадении их с определенными соединениями между водою и растворенным телом. Во-вторых, расследуя производные $\frac{ds}{dp}$ или приращения удельного веса (s) при возрастании процентного содержания (p) растворенного тела, мне бросилась в глаза изломанность кривых, эти производные выражающих, и я опять невольно прибег к гипотезе о том, что места перелома совпадают с определенными соединениями между водою и растворенным телом. Оказались и разрывы сплошности, т. е.

скачки, которыми химизм так резко отличается со времени Дальтона. Тогда теоретическая близость растворов со слабейшими, но строго определенными соединениями поглотила все мое внимание и заставила придать всему труду совершенно иной характер, чем предположенный сначала» (стр. 387 настоящего издания; разрядка моя).

Два указанных выше вывода сыграли в дальнейшем развитии химической науки значительно бóльшую роль, чем это предполагал их автор, не говоря о большинстве его современников.

Представления об «особых точках» и «разрывах сплошности» легли в основу физико-химического анализа, достигшего расцвета благодаря настойчивым трудам Н. С. Курнакова и его школы. Практическая польза физико-химического анализа, распространившего изучение диаграмм состав—свойство на многочисленные свойства жидких и твердых систем, общеизвестна. Успехи многих отраслей современной химической технологии, металлургии и, в последнее время, техники получения сверхчистых веществ в значительной мере основаны на развитии этой области.

Весьма существенно также впервые введенное Менделеевым в физико-химическую науку широкое использование дифференциальных величин. Он пишет: «... изучение производных вызвано не только пользой их знания для практического применения, но и важнейшими задачами всего нашего исследования потому, что дифференциальная форма, в какой здесь представляется зависимость уд. веса от состава, сама по себе обещает дать нечто большее, чем изучение самих уд. весов или объемов или удельных объемов, как интегральных функций, в *которых скрывается зависимость, могущая выступить в дифференциальной форме с ясностью*» (стр. 671 настоящего издания).

В дальнейшем признание справедливости этого положения выразилось в широком применении парциальных молальных величин, объемов, теплоемкостей, энтальпий, энтропий компонентов растворов, и в наши дни привело к обнаружению ряда важных особенностей растворов, скрытых при рассмотрении интегральных свойств. В качестве примера можно привести хотя бы уже упоминавшуюся систему HNO_3—H_2O. Кривые, выражающие за-

висимость теплот образования или теплоемкостей этих растворов от концентрации, ничем не примечательны. В то же время на кривых, выражающих зависимость от состава таких величин, как парциальные молальные теплоемкости, относительные парциальные молальные энтальпии или энтропии компонентов, все характерные изменения в системе выступают с исключительной ясностью[1].

Таким образом, особые точки и разрывы сплошности на кривых, выражающих зависимость плотности и $\frac{ds}{dp}$ от состава растворов, являющиеся геометрической характеристикой закона кратных отношений, послужили Менделееву главным средством для обоснования его учения о растворах. При этом настойчивая убежденность в правильности основных его положений, несмотря на отдельные обнаруживающиеся несоответствия, сделала в руках Менделеева этот метод плодотворным и перспективным. Подобно тому, как немногочисленные нарушения в порядке расположения элементов по возрастающему атомному весу (теллур и иод, аргон и калий, кобальт и никель) не смогли поколебать твердого убеждения Менделеева в истинности обнаруженного им объективного закона, так и неудачи Пиккеринга (Pickering, 1891) в попытках доказать существование гидратов в системе вода—серный ангидрид, пользуясь методом Менделеева, критические замечания Шарпи (Charpy, 1893) и других авторов по поводу этого метода не смогли заставить Менделеева потерять веру в принципиальную правильность его учения в целом. Природа растворов, как он отлично понимал, оказалась значительно более сложной, чем думали менее глубокие и смелые мыслители. И, как указывал сам Менделеев (см. стр. 700 настоящего издания), было бы напрасным пытаться втиснуть все многообразие явлений в растворах в рамки одного методического приема исследования и одной узкой теоретической концепции.

Известно, что Менделеев некоторые из обнаруженных им особых точек толковал как отражение определенных соединений,

[1] К. П. Мищенко. Тезисы доклада на VI совещании по химии комплексных соединений 1—4 декабря 1953 г. АН СССР, М., 1953.

в то время как они отвечали эвтектическим смесям. Открытие и объяснение нераздельно кипящих азеотропных растворов привело в работах его ученика Д. П. Коновалова и ученика последнего — М. С. Вревского к доказательству того, что и в этом случае образование определенных соединений не имеет места, так как состав этих растворов изменяется с давлением и температурой. Возможность подобных несоответствий Менделеев, несомненно, предвидел, когда писал, что для проверки достоверности развиваемых им теоретических положений необходимо «рассмотреть ... влияние температуры на изменение вида парабол, определяющих уд. веса растворов..., чтобы убедиться в том, что влияния этого рода, изменяя параболические коэффициенты, не изменяют существа дела» (стр. 685 настоящего издания). Независимость положения особой точки от температуры как непременное условие доказательства наличия соединения была для него ясна.

Однако при колоссальном объеме рассмотренного материала и недостатке политермических характеристик разнообразных систем он, естественно, не мог охватить все возможные примеры и мог допустить отдельные ошибки. Но эти ошибки не помешали ему последовательно развивать учение о растворах, не только сохранившее до наших дней свое значение, но и еще более укрепившееся в основных, охарактеризованных выше, положениях. Кроме того, еще раз следует подчеркнуть осторожность самого Менделеева в его выводах. Например, он пишет, что совпадение особых точек с определенными соединениями имеет место «...*если не всегда*, то во многих случаях» (стр. 388 настоящего издания).

Аррениус в своей книге «Теории химии» (Arrhenius, 1909) посвятил особый параграф вопросу о существовании гидратов в растворах, подробно и объективно анализируя метод Менделеева и все накопившиеся к 1907 г. данные по исследованию разнообразных свойств растворов. Он пришел к выводу, что при установлении гидратов как определенных соединений растворенного вещества с водой необходим критический, осторожный подход к результатам опытов. Применяемый метод должен быть тео-

ретически строго обоснованным и, кроме того, учтены и все возможные изменения в системе, не связанные непосредственно с образованием искомого определенного соединения. Действительно, изменения состояния и строения растворителя, наложение нескольких параллельно существующих равновесий и другие явления могут настолько маскировать искомый эффект, что вывод из опытных данных окажется не соответствующим действительности. В частности, основные, избранные Менделеевым системы (этиловый спирт—вода и серный ангидрид—вода) являются, как мы теперь знаем, исключительно сложными, и изменения их плотности с составом безусловно связаны не только с взаимодействием между компонентами, но и с нарушениями строения самих чистых компонентов при их смешивании. Однако реальность существования в растворе гидратов H_2SO_4 и $H_2SO_4H_2O$ признается Аррениусом и последующими исследователями. Существование же гидратов с бóльшими молекулярными весами (например, $H_2SO_4150H_2O$, $2H_2SO_425H_2O$) — мало вероятно. Как пишет Аррениус, «в неорганической природе молекулы, построенные из очень большого числа атомов, по-видимому, неустойчивы» (Arrhenius, 1909, стр. 39).

Все сказанное привело к тому, что большинство современников Менделеева заметили главным образом только частный вывод его учения — утверждение наличия гидратов в растворах, не осознав всей его широты и глубины и не понимая, что правильная критика универсальности мысли об образовании гидратов вовсе не отвергает этого учения в целом, а, напротив, подчеркивает его общность и широту.

Учение Менделеева о растворах не нашло широкого признания и применения в течение долгого времени еще и по той причине, что в 1886 г. появилась осмотическая теория Вант-Гоффа, а в 1887 г. — теория электролитической диссоциации Аррениуса, и обе эти теории начали свое триумфальное шествие. Возможности, открывшиеся для количественной характеристики растворенного состояния в результате успешного применения Вант-Гоффом газовых законов к растворенному состоянию и

теории электролитической диссоциации Аррениуса к растворам электролитов, как бы отодвинули на задний план интерес широких кругов физико-химиков к химизму в большом диапазоне концентраций. Потребовался значительный период времени, чтобы неудачи при попытках применения предельных законов к средне- и высококонцентрированным растворам заставили вновь вернуть всеобщие интересы к мысли о сложности взаимодействий и состояний в растворах, т. е. к основным положениям учения Менделеева. Аналогичное охлаждение к широкой трактовке растворов наблюдалось в 20-х годах нашего столетия, когда большинство физико-химиков было увлечено разработкой теории разбавленных растворов электролитов Дебая и Хюккеля.

5

По-разному относился Менделеев к развивавшимся при его жизни теориям Вант-Гоффа и Аррениуса.

Первую из них он принял с удовлетворением и, что еще раз подчеркивает широту его взглядов на растворы, не считал ее противоречащей этим взглядам. Еще в 1884 г., т. е. за два года до опубликования работы Вант-Гоффа, Менделеев указывает, что в разбавленных растворах «растворенное тело так же рассеяно в растворителе, как газ в пространстве» (стр. 524 настоящего издания). А позднее он пишет: «Какова бы ни была причина растворения, оно во всяком случае есть явление рассеяния вещества, и это всего виднее в слабых растворах. Вещество в них рассеяно, разбито на частицы, и этим подобно превращенному в пар. В первое время, как я уже упоминал (§ 69), Вант-Гофф эту мысль превосходнейшим образом демонстрировал параллелизмом осмотического давления с газообразным. Рассеянные или уединенные от взаимного воздействия частицы вещества должны — в растворе ли или в паре — оказаться со свойствами, явно зависящими от их веса или массы. Объемы частиц в парообразном виде и оказываются одинаковыми. Нечто, подобное этому, должно ждать в растворах и тем в большей

мере, чем частицы удаленнее друг от друга или раствор *разбавленнее*. А потому веса частиц должны сказаться в плотностях растворов, особенно разбавленных, а в производной при $p=0$, или в A, выражаются плотности *разбавленнейших* растворов... отношения сложны, их надо расследовать, накопляя взвешенные и проверенные факты» (стр. 815 настоящего издания). После всего, сказанного выше, эти слова не нуждаются в комментариях.

Иначе сложилось отношение Менделеева к теории электролитической диссоциации. Оно достаточно характеризуется приводимой в этом сборнике его работой «Заметки о диссоциации растворенных веществ», опубликованной в 1889 г. (см. стр. 1095 настоящего издания) и «Дополнениями» к тексту «Основ химии».[1] Эту теорию Менделеев вообще считал не отвечающей действительности, полагал даже, что она тормозит развитие теории растворов, но видел ее пользу в стимулировании опытных исследований. На первый взгляд может показаться странным, что Менделеев столь отрицательно отнесся к представлениям об электролитической диссоциации, хотя они по существу не противоречат его динамическому подходу к растворам. Он даже высказал мысль, что «... в истории нашей науки гипотеза электролитической диссоциации займет со временем такое же место, какое принадлежит уже давно флогистону».[2]

Нам кажется, что причины такого отношения Менделеева к теории Аррениуса заключались в следующем: прежде всего мы видели уже, как он осторожно относился даже к своим обоснованным многими опытными данными выводам. Естественно, молодая, еще только накоплявшая экспериментальные подтверждения теория электролитической диссоциации должна была ему казаться больше чисто умозрительной гипотезой, чем достоверностью. Во-вторых, современной Менделееву теории растворов электролитов нехватало основных, характерных для его учения черт — признания неизбежности образования соединений с ра-

---

[1] Основы химии, т. 1. Изд. 13, 1947, стр. 400—401, 538—540.

[2] См., например: Основы химии. Изд. 8, СПб., 1905, стр. 437.

створителем при растворении, взаимодействия этих соединений с остальной массой растворителя и динамичности всех этих процессов. Если бы Менделеев прожил еще лет десять, он, несомненно, убедился бы в том, что развитие теории растворов электролитов не только не противоречило его учению, а, напротив, давало ему новые подтверждения. Введение представлений о сольватации ионов, термодинамические характеристики этих процессов, установление динамичности сольватных комплексов, обменивающихся молекулами воды с не входящей в них массой воды, бурное развитие химии ионных комплексных соединений в растворах — все это укрепляло и развивало учение Менделеева. Теория растворов электролитов стала на прочный фундамент и получила уверенную перспективу для своего совершенствования только после того, как сознательно или бессознательно была оплодотворена идеями Менделеева.

Таков итог этого огромного, последовательного и целеустремленного труда. Закончить его краткий обзор уместно собственными словами Менделеева: «...до теории растворов еще далеко. Надобно испытывать разные гипотезы, и моя есть одна из возможных, кажущаяся ныне для меня наиболее способною удовлетворить существующему запасу данных... Решение точное и несомненное может доставить только совокупный труд многих, под влиянием более или менее развитых гипотез, из которых должна выработаться теория растворов. Она предскажет их свойства» (стр. 381 настоящего издания; разрядка моя).

В этих, пронизанных скромностью гения, словах заключено как бы завещание будущим поколениям исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

Бродський О. И. Теорія розчинів Д. І. Менделеева. Вісник АН УРСР, № 3 (131), 49, 1947.

Вальден П. И. О трудах Д. И. Менделеева по вопросу о растворах. ЖРФХО, *41*, 58, 1908а; Труды 1-го менделеевского съезда 1907 г. Спб., 1909; Наука и жизнь, ч. III. НХТИ, Пгр., 1921а.

(Вальден П.) Walden. P. D. I. Mendeleew. Ber., *41*, 4719, 1908б.

Вальден П. И. Памяти Д. И. Менделеева. Наука и жизнь, ч. II. НХТИ, Пгр., 1919.

Вальден П. И. Теории растворов в их исторической последовательности. Пер. Н. П. Страхова под ред. М. А. Блох, НХТИ, Пгр., 1921б.

Горбачев С. В. Работы Д. И. Менделеева по теории растворов. Сб. «Д. И. Менделеев — великий русский химик», под ред. А. Ф. Капустинского. Сов. наука, М., 1942.

Добротин Р. Б. Освещение учения Д. И. Менделеева о растворах в литературе. Вестн. Ленингр. унив., № 2, 151, 1955.

Измайлов Н. А. Теория растворов от Д. И. Менделеева до наших дней. Из истории отечественной химии. Изд. Харьковск. гос. унив., 1952.

Кистяковский В. А. Теория электролитической диссоциации Аррениуса и эволюция современной химии. Изд. АН СССР, Л., 1929.

Курнаков Н. С. Особые точки Д. И. Менделеева в учении о растворах. В. кн.: «Введение в физико-химический анализ. Изд. 4, Изд. АН СССР, М., 1940, стр. 179.

Никольский Б. П. Работы русских химиков по теории растворов. Вестн. Ленингр. унив., № 1, 67, 1946.

Погодин С. А. Значение исследований Д. И. Менделеева в области растворов для развития физико-химического анализа. Изв. Сектора физ.-хим. анализа, *18*, 247, 1949.

Сторонкин А. В. и Добротин Р. Б. Краткий очерк учения Д. И. Менделеева о растворах. Вестн. Ленингр. унив., 2, 157, 1955.

Усанович М. И. Взгляды Д. И. Менделеева и Д. П. Коновалова на растворы электролитов и критика теории Аррениуса. Материалы по

истории отечественной химии. Сб. докладов на I всесоюзном совещании по истории отечественной химии 12—15 мая 1948 г. Изд. АН СССР, М., 1950.

Фаерштейн М. Г. Д. И. Менделеев и физическая химия. Уч. зап. Кишиневск. гос. пед. инст., *3*, 3, 1955.

Чугаев Л. А. Д. И. Менделеев. Жизнь и деятельность. НХТИ, Л., 1924.

Штернина Э. Б. Взгляды Менделеева на природу растворов. Природа, № 3, 78, 1944.

Штернина Э. Б. Теория растворов Д. И. Менделеева. Изв. Сектора физ.-хим. анализа, *18*, 231, 1949.

Arrhenius S. Theorien der Chemie. 2 Aufl., Leipzig, 1909.

Berthelot M. Essai de mécanique chimique fondeé sur la thermochimie, t. II. Paris, 1879.

Charpy C. Untersuchungen über die Salzlösungen. Arch. ph., *29* (5), 1893; реф.: Zs. ph. Ch., *12*, 394, 1893.

Pickering S. U. Verhandlungen über die Theorie der Lösungen. Die gegenwärtige Lage der Hydrattheorie der Lösungen. Zs. ph. Ch., *7*, 378, 1891.

Prout J. L. Recherches sur le cuivre. Ann. Chim., *32*, 26, 1800.

Thorpe T. F. Essays in historical Chemistry. Ed. 4, Macmillan, London, 1923.

Tilden W. A. Mendeleew Memorial lecture. J. Ch. Soc., *95*, 2777, 1909.

Портрет Д. И. Менделеева, приложенный к статье, относится к 1887 г., т. е. ко времени издания труда «Исследование водных растворов по удельному весу».

ПРИМЕЧАНИЯ

О соединении спирта с водою

Печатается по первому изданию (СПб., тип. товарищества «Общественная польза», 1865). Часть тиража имела следующий титульный лист: Рассуждение о соединении спирта с водою, представленное в физико-математический факультет Имп. С.-Петербургского университета Д. Менделеевым для получения степени доктора химии. СПб., тип. товарищества «Общественная польза», 1865.

Напечатано в «Сочинениях» Д. И. Менделеева (т. IV, Химтеорет, Л., 1937, стр. 1).

Запись Д. И. Менделеева в «Списке моих сочинений»: «Она [диссертация] сделана была в духе мыслей, давно меня проникавших. Не могу сказать, чтобы всем тем, что сделал тогда, я был и теперь доволен (см. № 148), но все же и ныне я не убежден в том, что сжатие не зависит от образования определенного соединения. Если бы было много времени, стоило бы эту работу повторить при тех средствах, какие у меня имеются теперь (1899) в Главной палате мер и весов» (Архив Д. И. Менделеева, стр. 91). Упомянутый выше в скобках № 148 относится к «Исследованию водных растворов по удельному весу» (1887).

1 (стр. 18). Часть сосуда заполняют первой жидкостью (вес ее $P_1 - P$), и затем доливают вторую жидкость (вес раствора $P_2 - P$).

2 (стр. 19). Вывод уравнения (IX) (по способу, обычно применяемому Д. И. Менделеевым):

$$S = \frac{P}{V} = \frac{P_2 - P_1}{P_3 - P_1}; \quad S + a(S) = \frac{P_2 - P_1 + 2a(P)}{P_3 - P_1 - 2a(V)};$$

$$a(S) = \frac{P_2 - P_1 + 2a(P)}{P_3 - P_1 - 2a(V)} - \frac{P_2 - P_1}{P_3 - P_1} =$$

$$=\frac{[P_2-P_1+2a(P)](P_3-P_1)-(P_2-P_1)[P_3-P_1-2a(V)]}{[P_3-P_1-2a(V)](P_3-P_1)}\approx$$

$$\approx\frac{(P_2-P_1)(P_3-P_1)+2a(P)(P_3-P_1)-(P_2-P_1)(P_3-P_1)+2a(V)(P_2-P_1)}{(P_3-P_1)^2}=$$

$$=\frac{2a(P)}{P_3-P_1}+\frac{2a(V)(P_2-P_1)}{(P_3-P_1)^2}=\frac{2a(P)}{V}+\frac{2a(V)P}{V^2}=\frac{2}{V}[a(P)+Sa(V)].$$

С учетом зависимости уд. веса от температуры

$$a(S)=\frac{2}{V}[a(P)+Sa(V)]+Ka(t). \qquad \text{(IX)}$$

3 (стр. 31). К выводу уравнения (XII).

Преобразуем (XI), раскрывая скобки:

$$S=\frac{P_1-P_3+e\left(\frac{P_1-P_3}{S}-\frac{P_1-P_3}{N}\right)}{P_2-P_3+e\left(P_2-P_3-\frac{P_2-P_1}{N}\right)}.$$

Деля почленно числитель на знаменатель, получим:

$$\frac{P_1-P_3}{P_2-P_3+e\left(P_2-P_3-\frac{P_2-P_3}{N}\right)}+\frac{e\left(\frac{P_1-P_3}{S}-\frac{P_1-P_3}{N}\right)}{P_2-P_3+e\left(P_2-P_3-\frac{P_2-P_3}{N}\right)}.$$

Опуская в знаменателе второго члена выражение $e\left(P_2-P_3-\frac{P_2-P_3}{N}\right)$ ввиду малости по сравнению с P_2-P_3, получаем:

$$S\approx\frac{P_1-P_3}{P_2-P_3+e(P_2-P_3)\left(1-\frac{1}{N}\right)}+\frac{e(P_1-P_3)\left(\frac{1}{S}-\frac{1}{N}\right)}{P_2-P_3}.$$

Делим в первом члене числитель на знаменатель, ограничиваясь членами, заключающими e в первой степени:

$$S\approx\frac{P_1-P_3}{P_2-P_3}-\frac{(P_1-P_3)}{(P_2-P_3)}e\left(1-\frac{1}{N}\right)+\frac{P_1-P_3}{P_2-P_3}e\left(\frac{1}{S}-\frac{1}{N}\right)=$$

$$=\frac{P_1-P_3}{P_2-P_3}-\frac{P_1-P_3}{P_2-P_3}e\left(\frac{1}{S}-1\right),$$

откуда на основании выражения (X)

$$S = S_1 - S_1 e \left(\frac{1}{S} - 1 \right);$$

положив $\frac{S_1}{S} \approx 1$, получаем:

$$S = S_1 - e\,(1 - S).$$

4 (стр. 73). Т. е. сразу же после снятия с огня, еще при кипении.

5 (стр. 129). Азеотропная смесь этилового спирта с водой, отвечающая минимуму на кривой зависимости температуры кипения от состава, содержит 4.5% воды и кипит под атмосферным давлением при 78.1° С. При кипячении смесей с меньшим содержанием воды температуры кипения становятся более высокими и содержание спирта в остатке растет.

Соответственно азеотропная смесь этилового спирта с сероуглеродом, кипящая при 42.4° С, содержит 91% сероуглерода.

Дальнейшие высказывания Д. И. Менделеева о явлении азеотропизма посвящены вопросу о том, является ли смесь азеотропного состава химическим соединением. Так, он пишет о перегонке водного раствора азотной кислоты: «. . . при этой температуре [123° С] перегоняется соединение азотной кислоты с водой, почти соответствующее составу $2HNO^3 3H^2O$. . . Здесь мы имеем переход от разряда определенных химических соединений к неопределенным. . .» (Основы химии, ч. I, гл. XIII, Изд. 1, 1869—1871, стр. 441; Соч., т. 13, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 425). «Главное, что заставляет признать определенные соединения в постоянно кипящих кислотах, есть уменьшение упругости» (Основы химии. Изд. 5, 1889, дополнение 60; Соч., т. 4, Химтеорет., Л., 1937, стр. 455). «Изменение состава постоянно кипящих растворов при перемене давления можно представить так. Тело *A*, будучи газообразно или легко летуче, дает с некоторым количеством воды $n\,H^2O$ определенное сложное соединение AnH^2O, прочное до температуры $t°$, высшей, чем 100°. При этой температуре оно разлагается на два тела *A* и H^2O. Оба кипят под обыкновенным давлением ниже $t°$, а потому при $t°$ перегоняются и в приемнике вновь соединяются. Но если часть тела $An\,H^2O$ разложилась или перегналась, в сосуде остается еще часть жидкости неразложенной, которая может отчасти растворять один из продуктов разложения и притом в количестве, изменчивом с давлением и температурою, и потому раствор будет иметь при разных давлениях немного иной состав» (Основы химии. Изд. 8, 1906, дополнение 78, стр. 440; Изд. 13, т. 1, Гос. НТИ хим. лит., М.—Л., 1947, стр. 406).

Азеотропная система обладает свойствами однокомпонентной, так как ее равновесие характеризуется дополнительным уравнением (равенство составов жидкой и газообразной фаз). При $p = \text{const.}$ такая система нонвариантна. При изменении давления изменяются и температура кипения и состав

азеотропной смеси. Поэтому нельзя объяснять изменение состава азеотропных смесей при различных давлениях какими-либо превращениями химического соединения.

6 (стр. 166). При 0° в приборах D и E (см. стр. 164).

7 (стр. 172). В уравнении (XXIV) и подобных ему знак минус перед корнем квадратным опущен, так как находится наибольшее значение погрешности.

8 (стр. 194). Д. И. Менделеев придавал очень большое значение способу интерполирования по П. Л. Чебышеву и считал себя одним из немногих, овладевших этим способом. В воспоминаниях О. Э. Озаровской приведено следующее его замечание: «Надо сглаживать ряды наблюдений. Изволили заметить, давал вам формулы сглаживания Скиапарелли. Это недостаточно. Надобен метод Чебышева. Мало кто им владеет. Кроме меня, может быть, пять человек в России» (Д. И. Менделеев по воспоминаниям О. Э. Озаровской, Изд. «Федерация», М., 1929, стр. 34).

9 (стр. 214). К части тиража диссертации «О соединении спирта с водою» были приложены приводимые ниже «Положения», которые охватывают некоторые вопросы, не освещенные в диссертации. «Положения» напечатаны в «Сочинениях» Д. И. Менделеева (т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 151). Непосредственно к учению Д. И. Менделеева о растворах относятся первые четыре положения (абзаца). В них подчеркнута мысль об отсутствии резкой разницы между растворами и химическими соединениями.

Об этих «Положениях» Д. И. Менделеев в «Списке моих сочинений писал: «Положения для защиты (31 января 1865 г.) докторской диссертации „О соединении спирта с водою“. Тут сказалось многое из того, что я впоследствии настойчиво провожу, особенно в „Основах химии“» (Архив Д. И. Менделеева, стр. 60). См. также стр. 1100—1104 настоящего издания.

Положения

«Для развития механической теории химических явлений необходимо прежде всего изучить неопределенные химические соединения, влияние масс и явления, сопровождающие химические реакции.

«Можно отличить только механическое смешение от молекулярного, а подразделять последнее на химическое и физическое не основательно.

«Образование определенных химических соединений есть частный вид молекулярного смешения.

«Неопределенные химические соединения, например растворы, нельзя резко отделить от определенных, или, так называемых, истинных химических соединений.

«Кремнеземистые соединения не суть соли, а относятся к окислам точно так же, как сплавы — к металлам.

«Химия не дает поводов придавать реальное значение атомическому способу исследования молекулярных явлений.

«Понятие о пределе химических соединений или современное понятие об атомности элементов может быть рассматриваемо как развитие типического воззрения Жерара.

«Различный характер водорода в соединениях зависит прежде всего от тех элементов, с которыми он связан.

«Понятие о водяном остатке HO (водород 1, кислород 16) настолько же реально, насколько и понятие об метиле CH^3 (углерод 12), хлоре и т. д.

«Присоединение кислорода имеет двоякий характер.

«До сих пор для органических соединений хорошо известен только один вид присоединения и выделения углекислого газа, а их может быть, по крайней мере, два».

Лекции по химии растворов

Растворы

Печатается по литографированному изданию «Курс теоретической химии, читанный в 1873/74 г. профессором Д. И. Менделеевым» (СПб., литогр. А. Иконникова, Петерб. стор., Ропшинская ул., № 15, 1875).

Напечатано в «Сочинениях» Д. И. Менделеева (т. IV, Химтеорет, Л., 1937, стр. 225).

Запись Д. И. Менделеева в «Списке моих сочинений»: «Из курса теоретической химии, читанного 1873/74 г. Д. М. ь СПб. университеге (составлял, кажется, Крупский), 1875 (литографированный). Хотя моя надпись есть на листах, но я не читал их, а сделал надпись, потому что она требовалась для цензурных формальностей» (Архив Д. И. Менделеева, стр. 91).

10 (стр. 227). Приведенные в тексте данные Кариуса о повышении растворимости кислорода в этиловом спирте с повышением температуры не точны. Зависимость коэффициента поглощения Бунзена от температуры в этом случае выражается уравнением (W. Timofejew, Zs. ph. Ch., *6*, 141, 1890):

$$\alpha = 0.23370 - 7.47 \cdot 10^{-4}t + 3.29 \cdot 10^{-6}t^2.$$

С повышением температуры α уменьшается.

Приведем еще несколько замечаний Д. И. Менделеева о растворимости газов в жидкостях:

«При нагревании растворимость газа уменьшается...

«Некоторые газообразные вещества способны соединяться с водою и поглощаться, следовательно, ею не по законам растворимости газов, а вследствие химического притяжения или вследствие образования прочного химического соединения воды с газом..

«Если растворимость изменяется с природою газа, то она меняется также с природою жидкости ... кислород растворяется в гораздо большем количестве в спирте, чем в воде ...

«Только в немногих случаях растворимость не меняется с температурою; так, например, растворимость кислорода в спирте не изменяется, начиная от 0 до 25°. Обыкновенно же растворимость газов в воде и других жидкостях уменьшается с повышением температуры при одном и том же давлении» (Основы химии, ч. I. Изд. 1, 1869—1871, стр. 138, 139, 146; Соч., т. 13, Изд. АН СССР, 1949, стр. 142, 143, 148, 149).

«С возвышением температуры растворимость газа уменьшается вследствие увеличения давления газа, растворенного в жидкости» (стр. 292 настоящего издания).

11 (стр. 228). В приборе U-образная трубка служила в качестве маностата.

12 (стр. 231). $\frac{PV}{760}$ и $\frac{P_1V_1}{760}$ — объемы газа, приведенные к давлению 760 мм; $V - V_1 = \frac{ahP_1}{760}$ — объем поглощенного под давлением P_1 газа, приведенный к давлению 760 мм.

13 (стр. 243). В дальнейшем («Заметка о диссоциации растворенных веществ», см. стр. 1095 настоящего издания) Д. И. Менделеев указал на то, что «молекулярное понижение ... для безводной соли будет в слабых растворах равно молекулярному понижению для всякого гидрата той же соли». Поэтому методом понижения температуры замерзания нельзя доказать существования гидрата в растворе.

Следует заметить, что, по Рюдорфу, понижение температуры замерзания независимо от концентрации пропорционально весу соли, растворенной в одном и том же количестве воды (100 г). Д. И. Менделеев указал впоследствии, что такой независимости не существует: «Должно заметить, что закон пропорциональности (между понижением, содержанием и составом) оказывается вообще лишь приближенным и применим только к слабым растворам» (Основы химии. Изд. 5, 1889, дополнение 49; Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 447).

14 (стр. 247). Д. И. Менделеев не считал различие между химическим соединением и эвтектикой точно установленным и склонялся к мысли, что эвтектическая точка может отвечать образованию химического соединения. Эту мысль он высказывал еще до чтения «Курса теоретической химии». Так, например, в выписке из протокола заседания Русского химического общества 6 ноября 1868 г., п. 3, читаем: «Д. Менделеев сообщил предварительную заметку об определенности составов предельных насыщенных растворов, особенно легко замечаемую для солей натрия. Пайное соотношение между количеством воды и соли существует для температуры плавления солей. Так, поваренная соль дает при —23° раствор $NaCl10H^2O$, глауберова соль и сода образуют при 34° растворы $Na^2SO^410H^2O$ и $Na^2CO^310H^2O$» (ЖРХО, *1*, вып. 1, 9, 1869, прот. засед. РХО 6 ноября 1869 г.). Ту же мысль он повторил почти через 40 лет в восьмом издании «Основ химии»:

«... между молекулярно-физическим и химическим воздействием, даже между механическим сопоставлением частиц и их химическим взаимодействием, существуют все возможные и различные степени перехода, и криогидраты (как и растворы вообще) принадлежат к их числу, а потому я наибольших научных плодов жду не только от приложения физических воззрений к химии, но и от указаний проявления химических сил в актах частичных явлений физико-механического порядка. Тут должна наступить мировая сделка между понятиями, доныне разрозненными. При изучении теплоты, отделяющейся при образовании сплавов Na с K, Жоанни (1887) признал сплав состава NaK^2 как наиболее легкоплавкий и наиболее выделивший тепла, за определенное соединение (плавящееся при —12.5°), а в 1901 г. Н. С. Курнаков и Н. А. Пушин, изучая температуры плавления, показали, что сплав состава NaK^2, действительно, плавится ниже, чем все остальные сплавы Na с K, и пришли к тому заключению, что здесь имеется лишь криогидратная или евтектическая точка, а нет определенного соединения, как для криогидратов. Точка зрения на криогидратную (при растворах) или евтектическую (при сплавах) точку сводится при этом, следуя за Ле-Шателье и др., к следующему. Представим раствор или сплав простых или сложных веществ *A* и *B* и обратно. От прибавки *B* к *A* температура плавления последнего понижается тем более, чем более прибавлено *B*, хотя бы *B* плавилось выше, чем *A* — как от растворения соли понижается температура образования льда в растворах. Но от прибавки *A* к *B* происходит то же самое (например, при сплавлении олова со свинцом), только в первом случае в твердом виде выделяется *A*, во втором *B*, т. е. то, что преобладает. Очевидно, что должна быть такая пропорция между *A* и *B*, при которой понижающиеся температуры совпадут, тогда в застывшем сплаве будут и *A* и *B*. Эта температура отвечает евтектической точке, и в ней признают смесь, а не соединение *A* с *B*. Не решаясь высказаться окончательно и вообще (вероятно, бывают разные случаи), я думаю, что дальнейшее изучение указанного предмета осветит некоторые стороны теории растворов» (Основы химии. Изд. 8, 1906, дополнение 77, стр. 439; Изд. 13, т. 1, Гос. НТИ хим. лит., М. — Л., 1947, стр. 405).

«По понятиям, которых ныне придерживаются многие, определенные соединения отвечают только высшим температурам, а низшие суть евтектические смеси. Но здесь, как и во множестве других случаев (особенно в металлических сплавах), точки эти приходятся на вещества, представляющие определенный частичный (простой) состав. Поэтому, со своей стороны, я считаю, что евтектическим точкам (низшим температурам плавления), если не всегда, то во множестве случаев отвечает строгая определенность состава и простота отношений в числе частиц, как для настоящих определенных соединений. Причину этому должно искать в зависимости всяких физико-механических свойств от тех сил и отношений, которыми определяется химическое взаимодействие, т. е. от массы действующих химических частиц. Если между

двумя определенными соединениями, обладающими max. t, должен быть где-то состав с min. t, то его, по мне, вероятнее всего ждать при некотором простом отношении между числом частиц образующихся веществ, ибо все их свойства должны быть в связи с их частичным весом. Таков дух всех химических учений со времени укрепления понятий об атомах, частицах, периодичности элементов и пр.» (Основы химии. Изд. 8, 1906, дополнение 542, стр. 708; Изд. 13, т. 2, Гос. НТИ хим. лит., М.—Л., 1947, стр. 530).

15 (стр. 248). Нужно не «теплоемкостью», а «теплотой плавления».

16 (стр. 251). В расчетах Вюльнера, очевидно, имеются неточности. В тексте значится:

«Уменьшение упругости пара (мм)	12.1	24.8	44.5	62.4
% KOH	10	20	30	40
%KOH2H²O	17	37.6	69.9	88.1»
Вместо цифр последней строки должно было быть:	16.4	32.8	49.2	65.6

Понижение упругости пара (независимо от расчета на безводную соль или на гидрат) приблизительно пропорционально содержанию соли. Поэтому оно и не может указывать на образование гидрата (см. стр. 1156). Это можно показать, пользуясь методом Д. И. Менделеева (см. «Заметку о диссоциации растворенных веществ», стр. 1095 настоящего издания).

Положим, что раствор содержит некоторое количество гидрата, причем последний (′) распадается на соль и воду или (″) сохраняется в виде целых молекул.

На основании закона Рауля, для неидеальных растворов имеем:

$$p_1' = \gamma_1' p_{01} N_1 \quad \text{и} \quad p_1'' = \gamma_1'' p_{01} N_1$$

(p_1 — давление пара раствора, p_{01} — давление пара воды при той же температуре, γ_1 — коэффициент активности воды, N_1 — мольная доля воды. Штрихи относятся соответственно к указанным случаям).

При растворении в воде 16.4 *г* $KOH \cdot 2H_2O$ имеем в растворе в (′) случае 10 *г* безводной соли и 90 *г* воды и во (″) случае 16.4 *г* гидрата и 83.6 *г* воды.

Тогда

$$p_1' = \gamma_1' p_{01} \frac{\frac{90}{18}}{\frac{90}{18} + \frac{10}{56.1}} = \gamma_1' p_{01} \frac{1}{1.0357} \quad \text{и} \quad p_1'' = \gamma_1'' p_{01} \frac{\frac{83.6}{18}}{\frac{83.6}{18} + \frac{16.4}{92.1}} = \gamma_1'' p_{01} \frac{1}{1.0383},$$

откуда $\dfrac{p_1'}{p_1''} = \dfrac{\gamma_1'}{\gamma_1''} 1.0025.$

В достаточно разбавленном растворе $\frac{\gamma_1'}{\gamma_1''} \approx 1$ и тогда $p_1' \approx p_2''$.

В концентрированном, например, 40% (по безводной соли) КОН

$$\frac{p_1'}{p_2} = \frac{\gamma_1'}{\gamma_1''} \; 1.13.$$

Из этих расчетов видно, что в области применимости закона Рауля нельзя по давлению пара отличить раствор гидрата от раствора безводной соли.

В концентрированных растворах $\frac{\gamma_1'}{\gamma_1''}$ по различным причинам всегда отличается от единицы, поэтому неизвестно чему именно приписать величину измеренного давления насыщенного пара. (См. также примечания [63] и [64]).

17 (стр. 253). По Рюдорфу, понижение температуры замерзания (см. стр. 243) $T = -\beta y$ (y — количество соли в 100 г воды, β — постоянная соли).

Повышение температуры кипения раствора, содержащего то же количество той же соли, должно быть $t = 105\alpha \frac{y}{x}$. M на стр. 243 означает то же, что y на стр. 252.

Предполагая, что $T = t$, находим, что (при $x = 100$) $-\beta y = 105\alpha \frac{y}{x}$, откуда при $y = 1$, $\beta = -1.05\alpha$.

В тексте неверен знак минус в формуле (II) и неверно написана формула Рюдорфа: $t = -\beta \frac{y}{x}$ (вместо $T = -\beta y$).

Соотношение между α и β может быть получено следующим образом: из формулы (I) вытекает, что $\frac{p_0 - p}{p_0} = \alpha \frac{y}{x}$. На основании закона Рауля, $\frac{p_0 - p}{p_0} = N_2$ (N_2 — мольная доля растворенного вещества). Поэтому $\alpha \frac{y}{x} = N_2$, и при $x = 100$ получаем $\frac{\alpha}{100} y = N_2$.

Понижение температуры замерзания воды равно $\Delta T = \frac{RT^2}{\lambda} N_2 \approx 105 N_2$ (R — газовая постоянная, T и λ — соответственно температура и молекулярная теплота плавления льда). По Рюдорфу, $\Delta T = T = -\beta y \approx 105 N_2$. В таком случае

$$\frac{\alpha}{100} \approx -\frac{\beta}{105} \quad \text{и} \quad \beta = -1.05\alpha.$$

В разбавленных растворах неэлектролитов величины α или β постоянны для одного и того же вещества при различных концентрациях; в таких же растворах электролитов они зависят от концентрации для одного и того же вещества.

18 (стр. 262). При выводе окончательной формулы принято, что $d=1$ и $S=1$ «и что погрешности $a(S)$ и $a(d)$ также равны» (см. стр. 19)

В таком случае

$$\partial(C)=\partial(S)\left[p\left(\frac{1}{d}-1\right)+100+\frac{Sp}{d^2}\right]+\partial(p)\,S\left(\frac{1}{d}-1\right)=\partial(S)(100+p),$$

откуда, после подстановки значения $\partial(S)$, получается окончательное выражение $\partial(C)$. В труде «О соединении спирта с водою» вместо $\partial(S)$ и $\partial(C)$ было $a(S)$ и $a(C)$.

19 (стр. 270). Описываемый прибор — сталагмометр.

Лекции по общей химии

Печатается по литографированному изданию, находящемуся в общем переплете с «Лекциями по земледельческой химии» 1880/81 г. (Найдено в библиотеке Высших женских курсов, б. Бестужевских). Титульный лист и дата издания «Лекций по общей химии» не сохранились. На каждом листе имеется подпись Д. И. Менделеева, на отдельных листах — пометки: Литография С. Н. Степанова, Средн. Мещанская, 12.

Напечатано в «Собрании сочинений» Д. И. Менделеева (т. 15, Изд. АН СССР, Л.—М., 1949, стр. 355).

Всего в литографированном издании содержится 15 полных лекций и начало 16-й. Вопрос о растворах изложен в VI и VII лекциях.

В «Списке моих сочинений» записи Д. И. Менделеева об этих «Лекциях» нет.

Лекции теоретической химии

Печатается по литографированному изданию «Лекции теоретической химии, читанные на Высших женских курсах проф. Менделеевым» (Стеногр. изд., СПб., литогр. Грибовой, Петерб. стор., Б. Пр., № 23, 1886—87).

Напечатано в «Собрании сочинений» Д. И. Менделеева (т. 15, Изд. АН СССР, Л.—М., 1949, стр. 441).

Всего лекций 15. Вопрос о растворах изложен в лекциях VI—XII. Начало VI лекции посвящено периодическому закону и разбору исследований Ридберга о четных и нечетных элементах.

Запись Д. И. Менделеева в «Списке моих сочинений»: «Читал опять, когда умер Бутлеров. Какова запись — не знаю, но хотел быть популярным» (Архив Д. И. Менделеева, стр. 97).

20 (стр. 278). Измерения абсолютных значений энергии не стали возможными после установления абсолютной шкалы температур.

21 (стр. 280). Д. И. Менделеев здесь исходит из своих представлений о состоянии электролитов в растворах (см. стр. 1095).

22 (стр. 283). Олово, названное аморфным, есть белое олово в неустойчивом состоянии, так как температура перехода белого олова в серое (крист. II → крист. III) равна 18° С.

23 (стр. 305). Д. И. Менделеев ограничивает понятие раствора. Исключив из этого понятия смеси газов, он останавливается на вопросе образования растворов. «Растворы суть жидкости, такие, в которых, по крайней мере, одно .... из составных веществ — жидкость при образовании раствора» (стр. 307 настоящего издания), т. е. при температуре, при которой существует раствор (ср. ниже на той же странице рассуждение о растворе натрия и калия). Этой жидкости «можно прибавлять неопределенно большое количество», после прибавления «естественно, ... наступает совершенная равномерность» (стр. 308, 397).

Впоследствии Д. И. Менделеев снова характеризовал «разность растворителя от растворенного тела. Первого ... можно прибавлять беспредельно много, и все же раствор всегда получится равномерный, а растворенного тела можно взять только определенную насыщением пропорцию» (Основы химии. Изд. 5, 1889, дополнение 20; Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 424).

24 (стр. 305). См. об азеотропах примеч. 5.

25 (стр. 306). О возможности выкристаллизовывания твердых растворов Д. И. Менделееву не было извество, хотя он еще в 1869 г. указал на превращения в затвердевшем стекле: «Из сказанного о стекле понятно, что для него нельзя дать какой-либо определенной формулы, потому что оно есть некристаллизующийся или аморфный сплав кремнеземистых соединений; но подобный сплав может образоваться только при известных предельных отношениях между входящими окислами. При большом содержании кремнезема стекло весьма легко мутится при нагревании; при значительном содержании щелочей оно легко подвергается действию влажности и мутится со временем, оставаясь на воздухе; при большом содержании извести оно становится тугоплавким и непрозрачным, в нем образуются кристаллические соединения ...» (Основы химии, ч. II, гл. 17. Изд. 1, 1869—1871, стр. 772; Собрание соч., т. 13, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 745).

26 (стр. 326). Здесь «крепость» в смысле «устойчивость».

27 (стр. 338). Коэффициенты в этой формуле несколько отличаются от коэффициентов в «Исследовании водных растворов по удельному весу» (см. стр. 499).

28 (стр. 353). В сохранившемся оригинале отсутствуют стр. 157 и 158, но в тексте пропусков нет. По-видимому, в оригинале допущена ошибка в нумерации страниц.

29 (стр. 356). В оригинале, по-видимому, пропуск. Нужно: «. . . коэффициенты *a*, *b* и *c* изменяются . . .» (см. аналогичное уравнение $S = S_0 + at + bt^2$ в труде «О соединении спирта с водою» стр. 160 настоящего издания).

30 (стр. 360). Р. Кольрауш (1809—1858) — известный измерениями механического эквивалента электрических единиц; Ф. В. Кольрауш (1840—1910) — исследователь электропроводности растворов электролитов.

31 (стр. 363). «Составу», т. е. «соединению».

32 (стр. 365). Рисунки на стр. 359, 362, 363 и 365 отвечают соответственно рисункам на стр. 563, 614, 636 и 669 в «Исследовании водных растворов по удельному весу». На рисунке, помещенном на стр. 363, минимум кривой отвечает образованию бигидрата $H_2SO_4H_2O$ и на рисунке, помещенном на стр. 365, особая точка — образованию тригидрата $H_2SO_42H_2O$.

33 (стр. 369). Здесь, по-видимому, в записи лекций отсутствует связующая фраза.

Исследование водных растворов по удельному весу

Печатается по последнему прижизненному изданию (СПб., 1887).

Напечатано в «Избранных сочинениях» Д. И. Менделеева (т. III, Гостехиздат, Л., 1934).

Запись Д. И. Менделеева в «Списке моих сочинений»: «Это одно из исследований, наиболее труда стоившее мне, но оно довольно канительно. Из него родилась мода, если можно так сказать, на растворы. Мои мысли смолоду были там же, где тут и где теперь — грани нет между этими явлениями и чисто химическими. Рад, что успел их тут сказать довольно четко. И рад, что посвятил матери, которой всем обязан» (Архив Д. И. Менделеева, стр. 76).

34 (стр. 409). Т. е. равен объему 1000 г воды при 15°.

35 (стр. 453). Определитель расширения — то же, что коэффициент объемного расширения.

36 (стр. 454). Здесь v — удельный объем.

37 (стр. 480).

$$Y = \frac{1 - \frac{s_t}{s_0}}{\frac{t}{20}} 10000 = \frac{s_0 - s_t}{s_0 t} 20 \cdot 10000 = -12.916 + 1.64t - 0.00946t^2;$$

$$s_0 - s_t = \frac{s_0}{10000}(-0.6458t + 0.082t^2 - 0.000473t^3);$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{s_0}{10000}(0.6458 - 0.164t + 0.001419t^2).$$

38 (стр. 495). Т. е. при вычислении средних значений каждое отдельное значение взято с множителем единица (см., напр., также стр. 162, 831, 915).

39 (стр. 501). В таблице значения $\frac{ds}{dn}$ вычислены не по уравнению

$$\frac{ds}{dn}=0.02273-0.001044n+0.0000339n^2,$$

а по уравнению

$$\frac{ds}{dn}=\frac{43.99}{(43.99+0.98n)^2},$$

т. е. более точно.

40 (стр. 514). Здесь и далее Д. И. Менделеев опускает слово «частей».

41 (стр. 521). «Особым шрифтом» — жирным.

42 (стр. 562). «$\frac{\text{Разность}}{10000}$», т. е. разность в десятитысячных.

43 (стр. 562). См. примеч. 38.

44 (стр. 564). Т. е. удельная электропроводность.

45 (стр. 610). В выражении $a=\frac{1}{A}\lg C$ $\lg C=2.3$.

46 (стр. 623). $C=0$ при условии, что a — некоторая постоянная.

47 (стр. 624). Из уравнений $a=2500(c+100d)$ и $a=0.65$ (стр. 623) следует, что $c=0.00026-100d$, после чего из $\frac{n}{C}=a+bn+cn^2+dn^3$ получается

$$\frac{\frac{n}{C}-0.65}{n}-0.00026n=b-d\,(100n-n^2).$$

В оригинале в правой части последнего уравнения стоит $b+d\,(100n+n^2)$.

Вводя
$$y=\frac{\frac{n}{C}-0.65}{n}-0.00026n \text{ и } x=100n-n^2,$$

находим на основании предыдущих данных (стр. 618):

n	8	10	20	30	40	50	70	90	100
$1000y$	77.4	77.2	76.2	72.2	71.0	69.3	68.3	69.7	71.0
x	736	900	1600	2100	2400	2500	2100	900	0

Числа этой таблицы показывают, что значения $1000y$ переходят через минимум (около $n=70$), а значения x — через максимум (около $n=50$).

Линейное уравнение $y=b-dx$ (в оригинале: $y=b+dx$) не может отражать зависимости y от x, так как для этого требуется, чтобы одна из переменных (y или x) была независимой, тогда как обе они по определению зависят от n. Поэтому при подстановке в линейное уравнение приведенных в табличке значений

y и x величины b и d не должны быть постоянными. Однако из этого нельзя еще заключить, что в уравнении $\frac{n}{C}=a+bn+cn^2+dn^3$ величины b и d не могут быть постоянными.

48 (стр. 643). Здесь и далее для обозначения калорий применен индекс ^{c}; так, 174^c обозначает 174 кал.

49 (стр. 658). В оригинале было $v-v_0=302n^{1.11}$ по-видимому вследствие ошибки в вычислениях.

50 (стр. 728). Числа в этом столбце таблицы представляют собой абсолютные значения коэффициентов сжимаемости: $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_t$.

51 (стр. 801). При подстановке значения $p=\frac{p'}{0.4857}$ в уравнение параболы (I)

$$s=9991.6-42.53p+0.210p^2$$

получается

$$s=9991.6-87.57p'+0.89p'^2.$$

Отношение коэффициентов $\frac{A}{B}=\frac{42.53}{0.210}$, а не $\frac{4253}{2100}$.

52 (стр. 811). В оригинале было $-\frac{ds}{S_0dt}=4.17+0.00344t$, при 10° 4.14.

53 (стр. 819). Величины v в таблице получены делением веса раствора на его удельный вес, например, для $KHO+20H_2O$ $v=\frac{56+360}{1.1275}=369$. Они представляют собой объемы соответствующих растворов.

54 (стр. 869). См. предыдущее примечание.

55 (стр. 899). В издании 1887 г. формула имеет вид

$$s_t=s_0\ (10000-Et-Dt^2).$$

Это — явная опечатка, так как значения s_0-s_{15} и $s_{15}-s_{30}$, приведенные в верхней таблице стр. 899, получены с помощью формулы $S_t=S_0-Dt-Et^2$ (см. также подобные уравнения на стр. 714 и 822). Вычисления по приведенным значениям D и E дают несколько отличающиеся от приведенных в таблице величины, например при $p=11.5$ $s_0-s_{15}=43.5$ (в таблице указано 47) и т. п. Интерполированные значения в последующих таблицах отвечают выведенным параболическим уравнениям.

56 (стр. 918). Разложением соли водой, по-видимому, нужно считать гидролиз.

57 (стр. 926). «Удельные объемы» — магистерская диссертация Д. И. Менделеева (1856). Некоторые положения этой диссертации приведены в «Основах химии», см. изд. 8, дополнение 418 к гл. 15, стр. 622.

«. . . рассмотрение прямо уд. весов дает в сущности те же результаты, как и рассмотрение удельных объемов, только наглядности в последних более . . .

1) Сходные соединения, а между нами изоморфные, нередко имеют близкие объемы частиц. 2) Другие сходные по свойствам соединения представляют объемы частиц, возрастающие с весом частицы. 3) Когда при соединении происходит сжатие в парообразном состоянии, тогда и в твердом или жидком состоянии замечается, в большом числе случаев, сжатие, т. е. сумма объемов действующих тел больше объема происходящего или происходящих тел. 4) При разложениях происходит обратное тому, что совершается при соединениях. 5) При замещении (когда объемы в парообразном состоянии не изменяются) обыкновенно происходит ничтожное изменение объемов, т. е. сумма объемов действующих почти равна сумме объемов происходящих тел. 6) Поэтому нельзя по объему соединения судить об объеме составляющих, а по продукту замещения можно. 7) Замена водорода H^2 натрием Na^2 и барием Ba, так же, как замена SO^4 посредством Cl^2, почти не меняет объема, а чрез замену Na—K объем увеличивается, чрез замену H^2 — Li^2, Cu, Mg объем уменьшается. 8) Объемы в жидком состоянии нет пользы сравнивать при так называемых соответственных температурах, т. е. таких, при которых давление паров одинаково. Сравнения объемов при обыкновенных температурах достаточно для отыскания законности в отношении объемов» (Основы химии, т. 2. Изд. 13, Гос. НТИ хим. лит., М.—Л., 1947, гл. 15, дополнение 418, стр. 396, 397).

О близости удельных объемов соответственных соединений цинка и водорода Д. И. Менделеев писал:

«Уд. вес растворов, содержащих p процентов $ZnSO^4$:

$p=$	10	20	30	40	50
$\frac{15^\circ}{4^\circ}=$	1.093	1.184	1.293	1.411	1.554
$\frac{ds}{dt}=$	—3	—5	—7	—8	—9

«В последней строке дано изменение уд. веса на 1° в десятитысячных долях для температур, близких к 15°. Более точные определения проф. Чельцова, лично сообщенные им, привели его к заключению о том, что растворы $ZnCl^2$ следуют таким же общим законам, как и растворы H^2SO^4, о которых говорится в гл. 20: 1) от H^2O до $ZnCl^2 120H^2O$ $s=s_0+92.85p+0.1748p^2$, 2) отсюда до $ZnCl^2 40H^2O$ $s=s_0+93.96p-0\,0126p^2$, 3) отсюда до $ZnCl^2 25H^2O$ $s=11481.5+96.45\,(p-15.89)+0.4567\,(p-15.89)^2$, 4) отсюда до $ZnCl^2 10H^2O$ $s=12212.1+104.82\,(p-23.21)+0.7992\,(p-23.21)^2$, 5) отсюда до $p=65\%$ $s=14606.3+140.96\,(p-43.05)+1.4905\,(p-43.05)^2$, где s есть уд. вес при 15° раствора, содержащего p весовых процентов $ZnCl^2$, если для воды при $4^\circ=10000$, и где $s_0=9991.6$ (уд. вес воды [при] 15°)» (Основы химии, т. 2. Изд. 13, Гос. НТИ хим. лит., М.—Л., 1947, гл. 16, дополнение 420, стр. 402).

58 (стр. 936). Т. е. при какой температуре удельный вес воды принят равным единице.

59 (стр. 941). См. примеч. 53.

60 (стр. 996). См. § 143 и сл.

61 (стр. 1048). Здесь устанавливается зависимость давления пара от состава раствора в широкой области концентраций с целью установить связь между давлением пара и химизмом в растворе. Заметим, что закон Рауля для разбавленных растворов известен с 1886 г.

62 (стр. 1073). Система обозначений в «Исследовании водных растворов по удельному весу» не единообразна. Наиболее часты следующие обозначения: s (или s_0) — плотность воды при температуре t; s_1 — плотность растворенного вещества; d — плотность раствора при температуре t по отношению к воде при той же температуре; S (или s) — удельный вес раствора при температуре t по отношению к воде при 4°, с поправкой на взвешивание в воздухе (в соответствии с табл. I и II, § 12, стр. 448); S_0 — удельный вес раствора при 0°; p — содержание растворенного вещества в весовых процентах; r — содержание растворенного вещества в молярных процентах; q — число весовых частей растворенного вещества (также и растворителя); n (или n') — число молей растворенного вещества; m — число молей воды; V (или v) — объем. Обычно проводится полное обозначение удельного веса: $S\frac{20^\circ}{4^\circ} = \ldots$, или плотности: $d\frac{15^\circ}{15^\circ} = \ldots$, однако, особенно с § 117, употребляются и краткие обозначения: $\frac{19.5^\circ}{15.5^\circ} = \ldots$ (см. § 120), причем не соблюдено принятое различие обозначения плотности через d и удельного веса через s.

Величины удельных весов и интерполированных поправок часто даны увеличенными в 10 000 раз. Коэффициенты параболических уравнений, как правило, увеличены в 10 000 раз. Иногда стоят рядом или чередуются увеличенные в 10 000 раз и истинные значения.

Указатель химических соединений, напечатанный в конце «Исследования водных растворов по удельному весу», в данном издании не помещен.

Статьи и выдержки из сочинений

Удельный вес растворов серной кислоты

Под заглавием «Das spezifische Gewicht der Schwefelsäurelösungen» напечатана в «Zeitschrift für physikalische Chemie» (*1*, 274, 1887). Статья написана Д. И. Менделеевым по-русски и переведена на немецкий язык Райхом и Оствальдом. Русский оригинал не сохранился. Печатается в данном издании в переводе с немецкого В. Я. Курбатова (с некоторыми поправками редакции).

На русском языке напечатана впервые в «Сочинениях» Д. И. Менделеева (т. IV, Химтеорет, Л., 1937, стр. 405).

Запись Д. И. Менделеева в «Списке моих сочинений»: «Это единственное, что я писал подробнее на иностранных языках о] растворах» (Архив Д. И. Менделеева, стр. 77).

Соединения этилового спирта с водою

Под заглавием «The Compounds of ethyl Alcohol with Water» напечатана в «Journal of the Chemical Society» (*51*, 778, 1887). Русский оригинал не сохранился. Печатается в переводе с английского В. Я. Курбатова (с некоторыми поправками редакции).

На русском языке напечатана впервые в «Сочинениях» Д. И. Менделеева (т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 414).

Запись Д. И. Менделеева в «Списке моих сочинений»: «Это сообщено в Манчестере на съезде Британской ассоциации» (Архив Д. И. Менделеева, стр. 77).

Заметка о диссоциации растворенных веществ

Печатается по статье в «Журнале Русского физико-химического общества» (т. XXI, хим., вып. 4, 198, 1889). Напечатана в «Сочинениях» Д. И. Менделеева (т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 488).

Запись Д. И. Менделеева в «Списке моих сочинений»: «Это, кажется, единственная статья, в которой я коснулся ионизации при электролитической диссоциации. Ныне Д. П. Коновалов взялся за ту же тему» (Архив Д. И. Менделеева, стр. 78).

63 (стр. 1097). При растворении 1 *г* безводной соли в 100 *г* воды получаем $d = iK\frac{1}{m}$. Если из соли образуется в растворе гидрат, то несвязанной воды остается $\left(100 - \frac{18n}{m+18n}\right)$ *г* и $d_n = i_n K \frac{1}{m+18n} \cdot \frac{100}{100 - \frac{18n}{m+18n}}$.

Отсюда $d_n = \frac{i_n}{i} \cdot \frac{d \cdot m}{m+18n} : \left(1 - \frac{0.18n}{m+18n}\right)$. Следовательно, вычисление множителя $\left(1 - \frac{0.18n}{m+18n}\right)$ сделано в оригинале в предположении, что к 100 *г* воды прибавлен не 1 *г* гидрата, а 1 *г* безводной соли, а вычисление d_n — в предположении, что $\frac{i_n}{i} = 1$.

Приведем значения множителя $\left(1 - \frac{0.18n}{m+18n}\right)$ для некоторых гидратов:

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$BaCl_2 \cdot 7H_2O$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$C_2H_5OH \cdot 12H_2O$
0.9950	0.9985	0.9964	0.9917

$C_2H_5OH \cdot 3H_2O$	$3C_2H_5OH \cdot H_2O$
0.9946	0.9989

64 (стр. 1099). Д. И. Менделеев предполагал, что в растворах электролитов могут происходить реакции а) гидролиза: $MX + H_2O \rightarrow MOH + HX$ или $MX\,(n+1)\,H_2O \rightarrow MOHmH_2O + HX\,(n-m)\,H_2O$ или б) разложения гидратов на отдельные молекулы: $MXnH_2O \rightarrow MX + nH_2O$, но невозможна реакция диссоциации на ионы. Думая развивать свои представления («идти далее Вант-Гоффа»), он считал нужным выяснить, как изменяются величины i при различных концентрациях.

Он приписал из предыдущей таблицы к таблице на стр. 27 книги Вант-Гоффа, цитируемой в начале «Заметки», следующие значения i:

для	$BaCl^2$	$MgCl^2$	NaCl	KCl	NH^4Cl	KBr	KJ	KNO^3	Na^2HPO^4
	2.62	2.64	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	1.66	2

Все эти (и остальные) значения i больше единицы. Только для $MgSO_4$ $i = 1.04$.

Д. И. Менделееву, по-видимому, еще не были известны опубликованные ко времени написания «Заметки» данные Рауля (Zs. ph. Ch., *2*, 489, 1888) для растворов $MgSO_4$:

$\frac{г MgSO_4}{100 г H_2O}$	Понижение температуры замерзания	i
2.534	0.469	1.200
9.786	1.629	1.080

Отметим, что при растворении одного и того же рода количества безводной или гидратированной соли получатся различные понижения температуры замерзания при весьма близких i. Так как величина i зависит от многих факторов, ее изменения (как и изменения давления пара) не позволяют судить об образовании гидратов в растворе.

Позднее Д. И. Менделеев привел ряд доводов, на основании которых он считал гипотезу электролитической диссоциации «не отвечающей действительности». В «Основах химии» он писал:

«Подобные же выводы найдены для уменьшения упругости [пара] растворов (см. далее) и для повышения температуры их кипения и других свойств растворенных веществ (гл. 7) и к осмотическому давлению (доп. 50), и везде замечается изменчивость величины i с переходом от растворов, не проводящих ток, к таким, которые его проводят, то естественно было искать здесь причинной связи, которую Аррениус (1888), Оствальд и другие думают найти в предположении, что часть вещества электролитов при самом акте растворения уже разлагается на ионы (например, NaCl на Na и Cl) или на атомы тех отдельных веществ, которые являются при электролизе, чем и думают объяснить увеличение i для тел, проводящих ток. Это предположение, известное под названием гипотезы „электролитической диссоциации“, мы не рассматриваем здесь не только по той причине, что оно вполне отвечает специальной части — физической химии и почти ничего не дает для понимания химических отношений растворов (особенно их перехода в определенные

соединения, их реакций и самого их образования), но также и потому: 1) что все предшествующие данные (для постоянной депрессии, осмотическое давление и т. п.) относятся лишь к слабым растворам, а к крепким не приложимы; в крепких же растворах химический интерес не менее велик, чем в слабых, и переход от первых ко вторым последователен и неизбежен; 2) потому что во всяком однородном теле (хотя бы и нерастворенном и не электролите) можно предполагать (Клаузиус) часть атомов переходящими от одной частицы к другой (гл. 10) как бы диссоциированных, но считать подобное явление свойственным лишь растворам электролитов нет оснований; 3) потому что между растворением электролитов и непроводников не замечается ни одной существенной черты различия, а по гипотезе Аррениуса должно бы ожидать; 4) потому что при акте растворения всего вероятнее допустить образование новых сложнейших, но непрочных и легко распадающихся, диссоциирующих соединений, а не распадения, хотя бы и части, взятого вещества; 5) потому что с принятием гипотезы Аррениуса становится необходимым принять в растворе свободные ионы, подобные атомам Cl или Na, происшедшими без видимой затраты энергии, необходимой для их разъединения, и если при этом можно себе уяснить причину того, что тогда $i = 2$, то вовсе непонятно, почему растворы $MgSO^4$ дают $i = 1$, хотя раствор проводит ток; 6) потому что в слабых растворах приближенная пропорциональность депрессии с концентрациею может быть признана при допущении образования гидратов с таким же правом, как и при допущении растворения безводных веществ, а, признав при растворении образование гидратов, проще допустить, что часть этих гидратов разлагается, чем принять разложение на ионы; 7) потому что лучшими проводниками тока являются растворы, подобные сернокислым, в которых необходимо признать образование ассоциированных систем или гидратов; 8) потому что в соединении растворенного тела с растворителем можно искать скорее всего причину электропроводности, как видно из того, что (Д. П. Коновалов) ни анилин, ни уксусная кислота в отдельности не проводят тока, раствор анилина в воде проводит мало (здесь и сродства очень малы), а раствор анилина в уксусной кислоте составляет хороший электролит, в котором непременно должны действовать химические силы, влекущие анилин, подобно аммиаку, к соединению с уксусною и всякими другими кислотами, и 9) потому, наконец, что гипотезу электролитической диссоциации в том виде, какой ей придан доныне Аррениусом и Оствальдом, я, вместе со многими из современных химиков, не могу признать отвечающею совокупности химических сведений о растворах и диссоциации вообще. Гипотеза „электролитической диссоциации“ (растворенных электролитов, т. е. распадение их при растворении на воображаемые ионы; по гипотезе эти ионы образуются и без тока), будучи, с грехом пополам, приложима к объяснению увеличения i, но, ничего не прибавляя к пониманию вообще растворов, страдает сверх того стремлением проникнуть в область обычных химических яв-

лений, утверждая, что реагирование происходит обычно лишь между свободными ионами, например при действии раствора $AgNO^3$ на NaCl свободные ионы Ag, встречая ионы Cl, дают AgCl. Такое воззрение последователи гипотезы приложили ко множеству явлений (например, окрашиванию, распределению и т. п.) и случаев реагирования.

«С своей стороны, эту сторону дела я считаю менее удовлетворяющею и приложимою к реальности, для показания чего и приведу два (из числа многих) примера: 1) Ливеинг (1900) показал, что спектр поглощения (см. гл. 13) растворов данной соли дидима остается неизменным, несмотря на изменение количества воды (крепости раствора), если проходящий луч света встречает одинаковое количество соли дидима (например, если в литре взято A г соли и столб раствора длиною n см, а в другом случае — xA г соли в литре, но взят столб раствора длиною в $\frac{n}{x}$ см). По объяснению же последователей гипотезы, во-первых, чем разбавленнее раствор, тем свободных ионов больше, а окрашивание растворов и образование спектра поглощения определяется этими свободными ионами. 2) Л. Каленберг (1902) показал, что при смешении растворов, тока не проводящих (а потому, по гипотезе, и не содержащих свободных ионов): сухой олеиновомедной соли CuX^2 (где $X = C^{18}H^{33}O^2$) в сухом бензоле с бензольным же раствором совершенно сухого хлористого водорода 2HCl, тотчас получается осадок хлористой меди $CuCl^2$, потому что она в бензоле нерастворима, а по гипотезе электролитической диссоциации этого никоим образом нельзя было ждать, так как взятые растворы тока не проводят, в них нет свободных ионов, а следовательно, нельзя и ждать моментального реагирования. Считая вообще рассматриваемую гипотезу не отвечающею действительности, я воздерживаюсь от ее подробного изложения в этом сочинении, назначаемом для начинающих изучение химии. Хотя таким образом я считаю излишним в своем сочинении подробнее останавливаться над развитием указанного учения о растворах, тем не менее считаю, что для лиц, желающих изучить химию подробнее, весьма поучительно вникнуть в совокупность сведений, сюда относящихся, которые можно найти в „Zeitschrift für physikalische Chemie" за годы, начинающиеся с 1888.

«Сверх того, считаю не излишним указать на то, что, по всей видимости, природа растворов очень сложна и есть повод допускать в них часть веществ в состоянии соединения, а часть — в состоянии распадения, т. е. в состоянии диссоциации, ничего общего с неясным еще электричеством не имеющей. Считая, что существование диссоциации и ассоциации необходимо будет признать для понимания растворов, я думаю, что современное представление об электролитической диссоциации, с одной стороны, тормозит теорию растворов, хотя, с другой стороны, полезно потому, что дает повод к накоплению опытного материала, который должна охватить будущая теория растворов» (Основы химии. Изд. 8, 1906, гл. 1, дополнение 71, стр. 436; Изд. 13, т. 1, Гос. НТИ хим. лит., М.—Л., 1947, стр. 400).

СПИСОК ТРУДОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА ПО РАСТВОРАМ[1]

1862

1. Алкоголеметрия, как определение достоинства спиртов. Технология по Вагнеру, вып. 3, §§ 45—65, стр. 357—425, СПб., 1862; Собр. соч., т. 15, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 230—286.

1865

2*. (Рассуждение) о соединении спирта с водою. СПб., 1865; Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 1—52.

1868

3. Об определенности состава предельных насыщенных растворов. ЖРХО, *1*, 9, 1869, Прот. засед. 5 дек. 1868 г.; Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, 223.

4. Ueber die Verbindung des Alkohol mit Wasser. Ann. d. Phys. u. Chemie, № 9, 103—141; № 10, 230—279, 1869.

1871

5. О кристаллизационной и гидратной воде. ЖРХО, *3*, вып. 7, 249, 1871 (Прот. III съезда естествоиспытателей в Киеве, Отд. химии, 24, авг. 1871 г.); Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 224.

1873

6. Возражение на сообщение А. Щербачева по поводу пересыщенных растворов. ЖРХФО, *5*, вып. 9, 427, 1873 (Прот. засед. 1 ноября 1873 г.).

---

[1] В список включены монографии, статьи, лекционные курсы и сообщения в Русском физико-химическом обществе. Кроме того, ряд мыслей о растворах содержится в «Основах химии», преимущественно в гл. I, VI, VII, IX, X, XII, XIV, XX и в дополнениях к ним. В список не включены рефераты работ Д. И. Менделеева, опубликованные в иностранной печати. Звездочкой * отмечены работы, помещенные в настоящем издании.

1874

7. О формуле Гросганса для сжатия растворов. ЖРХФО, *6*, вып. 2, 59, 1874 (Прот. засед. 10 янв. 1874 г.); Собр. соч., т. 25, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952, стр. 309.

1875

8. О криогидрате поваренной соли (по поводу статьи Гутри). ЖРХФО, *7*, вып. 4, 147, 1875 (Прот. засед. 6 марта 1875 г.); Собр. соч., т. 15, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 325—326.

9*. Растворы. Курс теоретической химии, читанный в 1873/74 г. профессором Менделеевым. Литогр. Иконникова, СПб., 1875; Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 225—271.

1880—1881

10*. Лекции по общей химии. Литогр. С. Н. Степанова; Соч., т. 15, Изд. АН СССР, Л.—М., 1949, стр. 355.

1884

11. Заметка о растворах. ЖРФХО, *16*, вып. 1, 93, 1884 (Прот. засед. 5 янв. 1884); Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 272.

12. Об отношении плотности растворов к частичным весам растворенных солей. ЖРФХО, *16*, вып. 2, 184—187 (Прот. засед. 2 февр. 1884 г.); Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 273—275.

13. Отзыв о диссертации Д. П. Коновалова. Гос. ист. арх. Ленингр. отд., ф. 14, св. 1052, д. 14846, л. 19; Соч., т. 15, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 332.

14. О плотности нормального гидрата H^2SO^4 серной кислоты. ЖРФХО, *16*, вып. 5, 455—456, 1884 (Прот. засед. 3 мая 1884 г.); Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 276—278.

1884

15. Зависимость удельного веса растворов от состава и температуры. Вестн. промышленности, 1884, сент., прил., стр. 1—16; окт., прил., стр. 13—32; 1885, февр., прил., стр. 33—48; март, прил., стр. 49—65; май, прил., стр. 65—80; сент., прил., стр. 81—112.

16. То же. Отд. брошюра, М., 1884; Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 279—383.

17. Об аналогии сжатия при растворении и при смешении паров. ЖРФХО, *16*, вып. 7, 643—644, 1884 (Прот. засед. 4 окт. 1884 г.); Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 384.

18. Ueber das spezifische Gewicht des Schwefelsäure Monohydrats. Ber., *17*, 2536—2541, 1884.

1885

19. Выводы из исследования удельных весов растворов серной кислоты. ЖРФХО, *18*, вып. 1, ч. хим., стр. 4—7 (Прот. засед. 5 дек. 1885 г.); Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 385—388.

1886

20. О термических данных Томсена. ЖРФХО, *18*, вып. 1, ч. хим., 64—65, 1886 (Прот. засед. 9 янв. 1886 г.); Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 389—390.

21. Ueber die nach Veränderungen des spezifischen Gewichtes beurtheilte chemische Association der Schwefelsäure mit Wasser. Ber., *19*, 379—389, 1886; Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 391—399.

22. Ueber die Wärmetönung als Kennzeichen der Association der Schwefelsäure und des Wassers. Ber., *19*, 400—405, 1886; Собр. соч., т. 25, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952, стр. 310—315.

23*. Лекции теоретической химии, читанные на Высших женских курсах. Литогр. изд., 1886, 1887. Лекции VII—XII; Собр. соч., т. 15, Изд. АН СССР, М. — Л., 1949, стр. 496—557.

1887

24. О прямолинейности производных удельного веса по составу для растворов серной кислоты. ЖРФХО, *19*, вып. 4, ч. хим., 242—243, 1887 (Прот. засед. 26 марта 1887 г.); Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 403.

25. О растворах спирта. ЖРФХО, *19*, вып. 5, 335—336, 1887 (Прот. засед. 7 мая 1887 г.); Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 404.

26*. Исследование водных растворов по удельному весу. СПб., 1887; Избранные сочинения, т. 3, Госхимтехиздат. Л., 1934.

27*. Das spezifische Gewicht der Schwefelsäure Lösungen. Zs. phys. Ch., *1*, 273—284, 1887; Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 405—413.

28*. The Compounds of Ethyl Alcohol with Water. J. Ch. Soc., *51*, 778—782, 1887; Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 414—417.

1889

29*. Заметка о диссоциации растворенных веществ. ЖРФХО, *21*, вып. 1, ч. хим., стр. 196—202, 1889; Соч., т. 4, Химтеорет, Л., 1937, стр. 488—491.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

О соединении спирта с водою

[Введение] 9
Глава первая. О сжатии, происходящем при образовании растворов, и об оценке данных для него 13
Глава вторая. Об определении удельных весов жидкостей 57
Глава третья. О безводном спирте 119
Глава четвертая. О наибольшем сжатии, происходящем при взаимном растворении безводного спирта и воды 152
Глава пятая. Об изменении удельного веса при соединении спирта с водою 179

Лекции по химии растворов

Растворы. Курс теоретической химии, читанный в 1873/74 г.
Введение 217
Растворы 223
Растворы газов 226
Растворы твердых тел 236
Растворы жидкостей 256
Теория растворов 274

Лекции по общей химии
Лекция VI 285
Лекция VII 291
Лекции теоретической химии
Лекция VI 297
Лекция VII 305
Лекция VIII 318
Лекция IX 328

Лекция X 342
Лекция XI 355
Лекция XII 366

Исследование водных растворов по удельному весу

Предисловие 381
Глава I. Понятия, положенные в основу исследования 397
Глава II. Растворы поваренной соли 475
Глава III. Растворы серной кислоты 541
Глава IV. Растворы спирта C^2H^6O 713
Глава V. Растворы щелочей 792
Глава VI. Растворы минеральных кислот 822
Глава VII. Растворы галоидных солей 886
Глава VIII. Растворы кислородных солей 978
Глава IX. Растворы органических соединений 1039

Статьи и выдержки из сочинений

Удельный вес растворов серной кислоты 1077
Соединения этилового спирта с водою 1090
Заметка о диссоциации растворенных веществ 1095
Из «Основ химии» 1100

Приложения

Послесловие 1107
К. П. Мищенко. О работах Д. И. Менделеева в области изучения растворов 1110
Примечания 1139
Список трудов Д. И. Менделеева по растворам 1159

Дмитрий Иванович Менделеев

РАСТВОРЫ

*

Утверждено к печати
Редколлегией серии «Классики науки»
Академии наук СССР

*

Редактор издательства *Н. К. Зайчик*
Технический редактор *Р. С. Певзнер*
Корректоры *Г. А. Аухимович, Е. В. Вивчар, Р. Г. Гершинская*

*

Сдано в набор 16/X 1958 г. Подписано к печати 18/II 1959 г. РИСО АН СССР № 1-103 В. Формат бумаги 70×92$^1/_{16}$. Бум. л. 36$^3/_8$. Печ. л. 72$^3/_4$=85.11 усл. печ. л. + 4 вкл. Уч.-изд. л. 69.7 + 4 вкл. (0.21). Изд. № 488. Тип. зак. № 844.
Тираж 4000
Цена 40 руб.

Ленинградское отделение Издательства
Академии наук СССР
Ленинград, В-164, Менделеевская лин., д. 1

1-я тип. Издательства Академии наук СССР
Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
166	14 сверху	x_i^0	$x_{i,0}$
210	головка табл., 8 графа	XLI	XLII
635	8 снизу	7.31	7.36
744	5 »	— 17.41	— 16.41
746	14 »	9390.0	9390.9
812	8 снизу, 5 стлб.	16.7°	16.3°
812	8 снизу, 6 стлб.		16.7°
824	6 сверху	$-0.0032t^2$	$+0.0032t^2$
848	10 снизу	95.84	99.84
853	11 сверху	14308	14408
975	13 »	NH^2F	NH^4F
994	5 снизу	1.1447	1.1441
1006	8 »	1.11621	1.1162
1027	3 сверху	100 г	1000 г
1030	8 снизу	13072	13052

Д. И. Менделеев

О СОЕДИНЕНІИ

СПИРТА СЪ ВОДОЮ

Д. МЕНДЕЛѢЕВА.

цѣна 1 р. 50 к., [illegible] за 3 фунта

САНКТПЕТЕРБУРГЪ

Изданіе Товарищества «Общественная Польза»

1865.

РАСТВОРЫ

КУРСЪ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМІИ,

читанный

въ $18\frac{73}{74}$ г.

профессоромъ

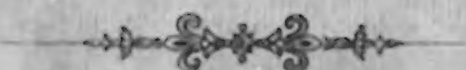
Менделѣевымъ.

1875.

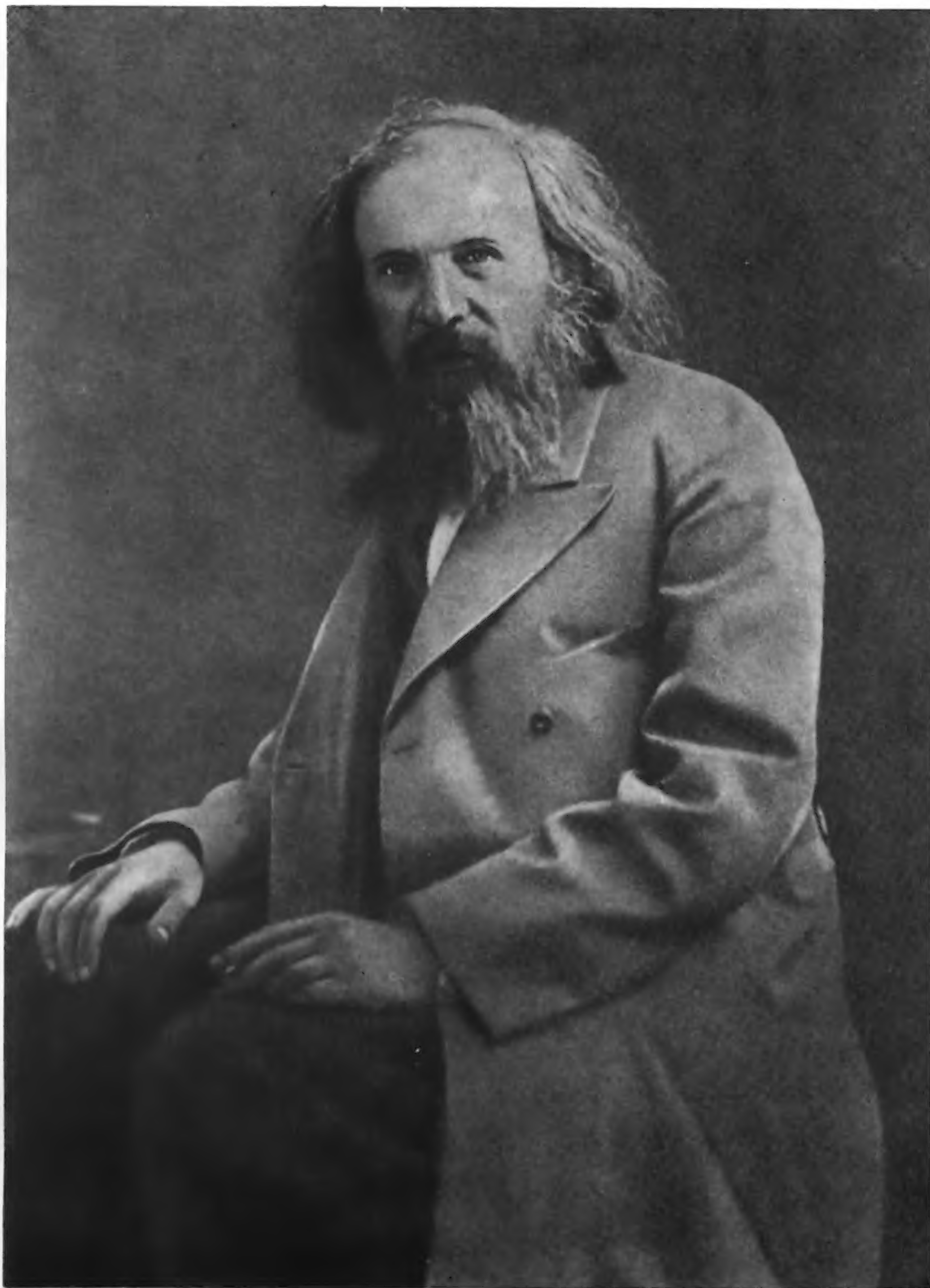
[illegible]

Д. Менделѣевъ.

ИЗСЛѢДОВАНІЕ
ВОДНЫХЪ РАСТВОРОВЪ
ПО УДѢЛЬНОМУ ВѢСУ.




С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Тип. В. Демакова, Новый пер., 7.
1887.

Д. Менделеевъ

Д.И. МЕНДЕЛЕЕВ

РАСТВОРЫ



